
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systeme mit integrierter Reformierung bzw. Vergasung von Kohlenwasserstoffen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl.-Ing. Christian Schlitzberger

aus (Geburtsort): Kassel

eingereicht am: 12.06.2012

mündliche Prüfung am: 09.10.2012

Referenten:

Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner	(Referent/Betreuer)
Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz	(Referent)
Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl	(Vorsitzender)

2012

Berichte aus der Energietechnik

Christian Schlitzberger

**Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systeme mit integrierter
Reformierung bzw. Vergasung von Kohlenwasserstoffen**

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1535-5

ISSN 0945-0726

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWBt) der Technischen Universität Braunschweig.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner für die gemeinsame Entwicklung des Themas der Arbeit, seine Betreuung und vielfältige Unterstützung meines wissenschaftlichen Werdegangs sowie die zahlreichen bereichernden Gespräche und Diskussionen. Darüber hinaus danke ich ihm für die Möglichkeit des gemeinsamen Aufbaus einer neuen Arbeitsgruppe für innovative Energiesysteme.

Zudem bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz für die Übernahme des Zweitgutachtens und die gute Zusammenarbeit bei gemeinsamen SOFC-Projekten sowie bei Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die gute Zusammenarbeit bei diversen Projekten rund um die Brennstoffzellentechnologie, die Entwicklung des Energie-Bilanz-Programms ENBIPRO sowie zukünftiger Kraftwerks- und Speichertechnologien sowie die vielseitige Unterstützung, die vielfältigen gemeinsamen Aktionen und Erlebnisse und die letztlich unvergessliche Zeit am Institut danke ich Horst Müller, Martin Strelow, Henning Zindler, Andreas Hauschke, Lasse Nielsen, Shaofei Chen, Christian Wesemeyer, Rune Staack, Sebastian Stenger, Daniel Depta, Bernhard Ehß, Ina Schunke, Adrian Magda, Wilfried Janßen, Uwe Herrmann und Martin Mönningmann.

Ebenfalls danken möchte ich den Kollegen anderer Institute der Technischen Universität Braunschweig, der Technischen Universität Clausthal, der Leibniz Universität Hannover, der Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg, der E.ON Energie AG, der CUTEC gGmbH, der H.C. Starck GmbH, des Energieforschungszentrums Niedersachsen, der TLK-Thermo GmbH, der umwelttechnik und ingenieure GmbH, der enco GmbH, der Landesinitiative Brennstoffzelle Niedersachsen, der ZBT gGmbH, der Solvis GmbH sowie der Konzernforschung der Volkswagen AG für den wissenschaftlichen Austausch und die gute Zusammenarbeit bei vielfältigen gemeinsamen Projekten in Forschung und Lehre.

Meinen ehemaligen Studenten Fabian Beber, Phillip Güttler, Alina Greis, André Sternberg, Helge Todt, Markus Reimann, Klaus Blome und Cristina Orsini danke ich dafür, dass sie durch ihre studentischen Arbeiten Beiträge zum Gelingen der vorliegenden Arbeit geleistet haben. Ihre Betreuung und Gesellschaft waren für mich stets eine persönliche wie fachliche Bereicherung.

Zu guter Letzt möchte ich mich von Herzen bei den Menschen in meinem Leben bedanken, die diese Arbeit auf verschiedenste Weise unterstützt und ermöglicht haben. Danke!

Kurzfassung

Das wichtigste Ziel bei der Weiterentwicklung der derzeitigen Energieversorgungsstruktur stellt die Schaffung eines ausgewogenen Verhältnisses von Versorgungssicherheit, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit dar. Der absehbare, weltweit stark zunehmende Energieverbrauch wird die bei der Nutzung fossiler Brennstoffe auftretenden Probleme wie Ressourcenknappheit sowie Schadstoff- und CO₂-Emissionen weiter verschärfen. Der verstärkte Einsatz regenerativer Energiequellen, wie Wind- und Solarenergie stellt eine Lösungsoption dar, wobei die teilweise stark schwankende Erzeugung durch intelligente Netzstrukturen inklusive Energiespeichern sowie sogenannte Schattenkraftwerke, befeuert mit regenerativen und im abnehmendem Umfang fossilen Brennstoffen, dem Bedarf angepasst werden muss. Um die Anforderungen der sich abzeichnenden zukünftigen Energieversorgungsstruktur erfüllen zu können, müssen Energieversorgungsanlagen bei moderaten Investitions- und Betriebskosten hocheffizient und damit u. a. mit Blick auf Abwärmenutzung dezentral, emissionsarm und in Hinblick auf Anwendung und Betrieb hochflexibel sein. Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme erzielen durch die direkte Umwandlung von in Kohlenwasserstoffen gespeicherter chemischer Energie in elektrische Energie auch bei geringen Leistungen hohe Wirkungsgrade und erfüllen auch die anderen oben aufgeführten Anforderungen.

In der Arbeit werden innovative Konzepte für baulich, thermisch und stofflich hochintegrierte oxidkeramische Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC))-Systeme mit optionaler CO₂-Abscheidung entwickelt und untersucht. Zunächst erfolgt die Ausarbeitung von Möglichkeiten zur Wirkungsgradsteigerung, wie die Verschaltung der Gaserzeugungseinheit mit der Brennstoffzelle nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe oder die serielle elektrische Verschaltung der Einzelzellen. Diese Optionen werden anschließend bezüglich ihrer thermodynamischen Grenzen, wie maximal erzielbare Wirkungsgrade oder maximal möglicher interner Abwärmenutzung, evaluiert. Darauf aufbauend erfolgt unter Beachtung des Stands der Technik eine methodische Konzeption und Konstruktion eines SOFC-Systems, bei dem Reformierungsreaktor, Brennstoffzelle sowie die thermische Gaskonditionierung in einem Stack-Modul vereint sind. Diese Grundeinheit kann den Anwendungs-, Betriebs- und Brennstoffanforderungen angepasst werden und stellt aufgrund des hohen baulichen Integrationsgrades sowie der nur geringen Anzahl an zusätzlich benötigten peripheren Komponenten ein sehr kompaktes System dar.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die mathematische Modellierung der entsprechenden Systemkomponenten sowie die Modellimplementierung in das institutseigene, C++ basierte Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm). Mittels der mathematischen Modelle werden SOFC-Systeme basierend auf dem entwickelten integrierten Stack- und System-Konzept für verschiedene Brennstoffe und Systemverschaltungen simuliert. Die Simulationsergebnisse dienen als Grundlage für eine abschließende Analyse und Bewertung des entwickelten Stack-Designs und zugehöriger Systemverschaltungen. Sie zeigen deren grundsätzliche Funktionalität und Machbarkeit sowie das hohe Potential des Konzeptes bezüglich der Erfüllung der eingangs erwähnten Anforderungen, wie elektrische Systemwirkungsgrade z.B. für Methan als Brennstoff von bis zu 70% und nur geringe Wirkungsgradeinbußen bei CO₂-Abscheidung.

Abstract

The most important aim concerning the further development of the existing energy supply is to create a balanced relation between sustainability, supply guarantee and profitability. The increasing energy demand is going to tighten the problems related to the use of fossil fuels as limited resources and pollutants- and CO₂-emissions. The augmented use of renewable energy sources represents a possible solution, but the fluctuating energy production e.g. of wind- and solar-farms has to be adapted to the energy demand by applying smart grids and energy storage devices. To meet the demands of a future energy supply, generating stations have to be high efficient, high flexible, cost effective and suitable for decentralized combined heat and power production and have to have low-emission. Due to the direct electrochemical conversion of hydrocarbons, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) achieve high electrical efficiencies even at low power outputs and have a great potential to meet also the other listed demands.

In this thesis, innovative concepts for structurally, thermally and materially integrated SOFC-systems with optional CO₂-capture are developed and analyzed. Initially, options to increase the electrical system-efficiency as coupling of fuel reforming and fuel cell based on the principle of the chemical heat pump and a electrically cascaded stack structure are developed and evaluated regarding e.g. theoretically achievable efficiencies. Based on this evaluation and the state of the art, a new planar stack- and system-design with direct internal reforming and without bipolar plates is systematically constructed. This basic unit can be adopted to different fuel-, operation- and application-requirements and represents a compact system with only few balance-of-plant-components. Due to the thermal and material couplings, the SOFC-waste heat can be directly used to supply the necessary heat for the endothermic reforming process. Additionally, a part of the hot anode off-gas, consisting mainly of water vapor, is recycled as a reforming agent. Therefore, based on the principle of the chemical heat pump, depending on the fuel used, system efficiencies of more than 60% can be achieved, even though the SOFC itself reached only an electrical efficiency of approximately 50%. Because of the cascaded SOFC structure resulting in high fuel utilization, postcombustion of the waste gases is no longer necessary. Due to the fact that SOFC membrane allows only an oxygen-ion flow and thus represents an air separation unit and the SOFC design without the mixing of anode and cathode flows, a simple CO₂-separation can be realized by condensing the water vapor out of the anode off-gas.

In the second part of the thesis mathematical models of the SOFC-system-components are developed and implemented in the C++ based cycle simulation software ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm) owned by the institute. Applying the mathematical models different stack- and system-concepts for several hydrocarbons as fuel are simulated. The simulation results serve as base for the final evaluation of the stack- and system-design concerning operation and feasibility and show the capability of the concept to meet the demands listed above as high electrical system-efficiencies up to 70% and nearly efficiency-neutral CO₂-separation.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
Kurzfassung	3
Abstract	4
1 Einleitung	7
1.1 Allgemeine Überlegungen	7
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	8
2 Grundlagen und Problembeschreibung	10
2.1 Funktionsweise und thermodynamische Grundlagen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen . . .	10
2.1.1 Funktionsprinzip der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	11
2.1.2 Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle	12
2.1.3 Thermodynamische Grundlagen der Reformierung/Vergasung	19
2.2 Kohlenwasserstoffe für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme	21
2.3 Motivation, Grundprinzip und Verfahrenskonzept	27
3 Stand der Technik und Forschung	38
3.1 Brennstoffaufbereitung	38
3.1.1 Reformierung	38
3.1.2 Vergasung	40
3.1.3 Gas- und Brennstoffkonditionierung	42
3.1.3.1 Gasreinigung	43
3.1.3.2 Gastrennung/CO ₂ -Abscheidung	45
3.2 Keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen - Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)	47
3.2.1 Membran-Elektroden-Einheit (MEA)	47
3.2.2 Stack	50
3.3 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Systeme mit integrierter Nutzung von Kohlenwasserstoffen . . .	53
4 Entwicklung eines hochintegrierten SOFC-Konzepts	60
4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung	60
4.1.1 Methodische SOFC-Stack-Auslegung	63
4.1.1.1 Morphologische Kästen SOFC-Stack-Design-Auslegung	68
4.1.2 Methodische SOFC-System-Auslegung	73
4.1.2.1 Morphologische Kästen SOFC-System-Auslegung	76
4.2 Konstruktion Stack und System	80
4.2.1 Stack Design	80
4.2.1.1 Erstes Stack-Design	81
4.2.1.2 Zweites Stack-Design	84
4.2.1.3 Endgültiges, drittes Stack-Design	85
4.2.1.4 Alternative Stack-Designs für höhere Kohlenwasserstoffe	96
4.2.2 System-Design	96
4.2.2.1 Luftvorwärmer	100
4.2.2.2 Membranreaktor	100
5 Mathematische Beschreibung von SOFC-Systemen	102
5.1 Chemische Reaktoren	105
5.1.1 Reformierungsreaktor	105
5.1.1.1 Bilanzierung	107
5.1.1.2 Chemisches Modell	109
5.1.2 Vergasungsreaktor	110
5.1.2.1 Bilanzierung	113

5.1.2.2	Chemisches Modell	115
5.1.3	Brennkammer	116
5.1.4	Membranreaktor/Plattenwärmeübertrager	118
5.1.4.1	Bilanzierung	121
5.1.4.2	Geometrie	122
5.1.4.3	Modellierung der Wärmeübertragung	124
5.1.4.4	Diffusionsmodell	126
5.1.4.5	Chemisches Modell	130
5.2	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	130
5.2.1	Bilanzierung	134
5.2.2	Geometrie	136
5.2.3	Wärmeübertragung	137
5.2.4	Chemisches Modell	137
5.2.5	Elektrisches Modell	137
5.2.5.1	Kaskadierung	141
5.2.6	Elektrochemisches Modell	143
5.2.6.1	Anodenoxidation	146
5.3	Wärmeübertragung	147
5.3.1	Gegenstrom-Wärmeübertrager mit Kondensat-Abführung	148
5.3.2	Wirbelschichttrockner	150
5.3.3	Thermische Isolierung	152
5.4	Strömungsmaschinen	155
5.4.1	Verdichtung/Expansion	155
5.4.2	Injektor	157
6	Untersuchung und Bewertung von SOFC-Systemen	160
6.1	Modell-Implementierung in ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm)	161
6.2	Untersuchung von Systemkomponenten	164
6.2.1	Reformierungsreaktor	164
6.2.2	Vergasungsreaktor	167
6.2.3	Membranreaktor	170
6.2.4	DIR-SOFC-Zelle	173
6.2.4.1	Untersuchung Area Specific Resistance (ASR) der SOFC-Einzelzelle	176
6.2.4.2	Betriebskennlinien und -felder	181
6.2.5	Luftvorwärmer	186
6.2.6	Hotbox	187
6.2.7	Injektor	188
6.3	Untersuchung von SOFC-Systemen für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Brennstoff	190
6.4	Untersuchung von System-Varianten	209
6.4.1	Optionen zur Steigerung des System-Wirkungsgrads und zur CO ₂ -Abscheidung	209
6.4.2	Optionen zur SOFC-Kühlung und zur Abwärme-Integration	223
6.5	Detaillierte Analyse von Erdgas-SOFC-Systemen	231
6.5.1	Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung	232
6.5.2	Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO ₂ -Abscheidung/-Verdichtung mittels hohem Umsatzgrad	237
6.5.3	Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO ₂ -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor	240
6.5.4	Abschließende Bewertung der Systemvarianten	246
7	Zusammenfassung und Ausblick	248
	Symbolverzeichnis	252
	Literaturverzeichnis	257

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Überlegungen

Die Zielsetzung bei der Entwicklung einer zukünftigen, sozial- und umweltverträglichen Energieversorgung stellt die Schaffung eines ausgewogenen Verhältnisses von Versorgungssicherheit, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit dar. Der absehbare, weltweit weiter zunehmende Energieverbrauch wird die mit der Nutzung fossiler Brennstoffe verbundenen Probleme, wie Ressourcenknappheit und deren ungleiche Verteilung sowie Schadstoff- und CO₂-Emissionen weiter verschärfen und stellt die zukünftige Energiewirtschaft in Bezug auf Versorgungssicherheit und Preisstabilität vor große Herausforderungen. Um die Steigerung des atmosphärischen CO₂-Gehalts einzudämmen, wird unter anderem darüber nachgedacht, das bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe entstehende CO₂ aus den Verbrennungsabgasen abzuscheiden und zu deponieren oder einer stofflichen Nutzung zuzuführen. Weitere Möglichkeiten zur Reduzierung der CO₂-Emissionen bestehen in der Effizienzsteigerung auf der Verbraucherseite und fossil befeuerter Kraftwerke sowie der vermehrten Verwendung von Kohlenwasserstoffen mit geringem Kohlenstoffanteil, z.B. Methan. Der verstärkte Einsatz regenerativer Energiequellen, wie Biomasse, Wind- und Solarenergie, stellt die nachhaltigste Lösungsoption dar, wobei die teilweise stark schwankende Erzeugung durch entsprechend belastbare und regelbare Versorgungsstrukturen inklusive Energiespeichern sowie sogenannte Schattenkraftwerke, befeuert mit regenerativen und im abnehmendem Umfang fossilen Brennstoffen, dem Bedarf angepasst werden muss. Um die Anforderungen der sich abzeichnenden zukünftigen, zunehmend dezentralen Energieversorgungsstruktur erfüllen zu können, müssen Energieversorgungsanlagen bei moderaten Investitions- und Betriebskosten hocheffizient, emissionsarm und in Hinblick auf Anwendung und Betrieb hochflexibel sein. Zudem sollte das Verteilungsnetz nicht stärker belastet werden und eine hohe lokale Wertschöpfung erzielbar sein. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften von keramischen Hochtemperaturbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)) besitzen diese ein großes Potential, die aufgeführten Anforderungen einer zukünftigen Energieversorgungsstruktur erfüllen zu können. Dazu zählen die durch die direkte elektrochemische Umwandlung von in Kohlenwasserstoffen gespeicherter chemischer Energie in elektrische Energie bedingten, auch bei geringen Leistungen hohen elektrischen Wirkungsgrade, die auf hohem Temperaturniveau anfallende Abwärme und der damit verbundenen sehr guten Eignung für Kraft-Wärme-Kopplung (KWK), geringe Schadstoffemissionen, eine skalierbare Leistung aufgrund des modularen Aufbaus und damit verbundener Brennstoff- und Einsatzflexibilität. Das Einsatzspektrum reicht von der stationären, dezentralen elektrischen und thermischen Energieversorgung (KWK) von Wohn-, Gewerbe- und Industrieanlagen, über mobile Anwendungen wie Auxiliary Power Units (APU), bis hin zu portablen Einheiten z.B. tragbare Notstromaggregate. Das Brennstoffspektrum von Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systemen reicht von durch Elektrolyse erzeugtem Wasserstoff über entsprechend aufbereitete gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas, Propan, Butan, Biogas, etc. und flüssige, wie Diesel, Benzin, Methanol, etc., bis hin zu festen, fossilen oder biomassestämmigen Brennstoffen, wie Steinkohle, Braunkohle, Holz, etc.. Dabei stellt das Potential der hocheffizienten Umsetzung fester Brennstoffe, im Speziellen auch bei Biomasse als langfristig verfügbarer, nachhaltiger Brennstoff, im Vergleich zu bisher gängigen Konversionskonzepten einen wichtiger Aspekt dar. Vor allem für die Elektrolyse, aber auch für die Aufbereitung und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen (Reformierung/Vergasung) in die in SOFC elektrochemisch umsetzbaren Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid muss Energie aufgewendet werden, woraus abhängig vom System und eingesetztem Brennstoff im Allgemeinen eine erhebliche Verschlechterung des Gesamtwirkungsgrades resultiert. Bei gängigen Verfahren zur Vergasung bzw. Reformierung von Brennstoffen, wie autotherme Reformierung oder partielle Oxidation, zur Generierung eines in SOFC elektrochemisch umsetzbaren Synthesegases, sind die Gaserzeugungs- und Umwandlungseinheit räumlich voneinander getrennt. Es besteht somit zwischen den Komponenten kein direkter Wärme- und Stoffaustausch. Die für die endotherme Reformierung benötigte Energie wird entweder durch die Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffes oder durch die Nutzung der thermischen Energie des nachverbrannten Abgases der Hochtemperaturbrennstoffzelle bereitgestellt. Um die durch die Brennstoffkonditionierung bedingte Systemwirkungsgradverringerung zu vermeiden, wurde am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWBT)¹ der Technischen Universität Braunschweig ein

¹Seit Mitte 2012: Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik (INES)

planares, thermisch, stofflich und baulich hoch integriertes SOFC-Stack- und System-Design entwickelt², welches Reformierungsreaktor und SOFC in einer Komponente vereint und dadurch eine direkte thermische und stoffliche Kopplung ermöglicht [Lei04b], [Lei06], [LS08]. Basierend auf dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe wird ein Großteil der durch Verlustmechanismen bei der elektrochemischen Umsetzung von H_2 und CO entstehenden Abwärme der SOFC sowie ein Teil des wasserdampfreichen Anodenabgases in den endothermen Reformierungsreaktor zurückgeführt. Das erzeugte Synthesegas besitzt dann verglichen mit dem in das System eintretenden Brennstoff einen höheren unteren Heizwert, wodurch sich elektrische Systemwirkungsgrade ergeben, die über denen der SOFC liegen. In Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes lassen sich bei einem Brennstoffzellenwirkungsgrad von ca. 50% Systemwirkungsgrade von bis zu 70% erzielen. Zusätzlich bieten entsprechend aufgebaute, mit Kohlenwasserstoffen betriebene Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme die Möglichkeit einer nahezu wirkungsgradneutralen, intrinsischen CO_2 -Abscheidung. Aufgrund der Eigenschaft der SOFC-Membran, nur Sauerstoff-Ionen zu leiten, besteht das Anodenabgas bei Nutzung von Kohlenwasserstoffen überwiegend aus Wasserdampf und Kohlendioxid. Das CO_2 lässt sich durch einfaches Auskondensieren des Wasserdampfes aus dem Anodenabgas der SOFC abscheiden. Ein Problem dabei ist allerdings, dass das Brenngas in einer SOFC-Stufe nicht vollständig umgesetzt werden kann. Ein Lösungsansatz besteht in der Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades der SOFC durch Kaskadierung, wodurch ebenfalls der elektrische Wirkungsgrad der Zelle erheblich gesteigert wird. Zusätzlich oder alternativ besteht die Möglichkeit, die nicht umgesetzten Brenngase nach der SOFC aus dem Anodenabgas beispielsweise mittels eines H_2/CO -Membranreaktors abzuscheiden und zum Brenngas der SOFC zurückzuführen.

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist Entwicklung, energetische Untersuchung und Bewertung hocheffizienter, kohlenwasserstoffbasierter Konzepte für baulich, stofflich und thermisch hochintegrierte oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC)-Systeme mit optionaler CO_2 -Abscheidung. Angestrebtes Ergebnis der Analyse der entwickelten Konzepte für Stack und System ist die Ermittlung der maximal erzielbaren elektrischen und thermischen Systemwirkungsgrade für gasförmige, flüssige und feste entsprechend konditionierte Kohlenwasserstoffe als Brennstoff, sowie der Nachweis der theoretischen Machbarkeit und grundsätzlichen Funktionalität. Der Weg zum Erreichen der Zielstellung wird im Folgenden skizziert.

In Abbildung 1.1 ist der Aufbau der Arbeit verdeutlicht, welche wie folgt gegliedert ist³: Zunächst werden in den *Kapiteln 1 und 2* das bearbeiteten Verfahrensprobleme, hocheffiziente SOFC-Systeme mit optionaler CO_2 -Abscheidung für die energetische Nutzung von Kohlenwasserstoffen, beschrieben sowie die entsprechenden Grundlagen und Funktionsprinzipien dargelegt. Der letzte Abschnitt von *Kapitel 2* beinhaltet die Motivation sowie die davon abgeleiteten Zielsetzungen und Verfahrenskonzepte für die Entwicklung und Auslegung baulich, stofflich und thermisch hochintegrierter, wirkungsgradoptimierter, kohlenwasserstoffbasierter SOFC-Stacks und -Systeme mit optionaler CO_2 -Abscheidung aufbauend auf dem Grundprinzip der chemischen Wärmepumpe und einer elektrisch kaskadierten Stack-Struktur. Als Grundlage für die methodische Konzeption und Konstruktion wird in *Kapitel 3* eine Übersicht über den Stand der Technik und Forschung von Verfahren zur Brennstoffumwandlung und -aufbereitung, SOFC-Stacks und -Systemen gegeben. Die in *Kapitel 4* folgende systematische Ideenfindung und -auswahl bildet die Basis für den methodischen Auslegungs- und Konstruktionsprozess eines der Zielsetzung entsprechenden SOFC-Stack- und System-Designs. Die aus dem Entwicklungsprozess resultierende Stack-Geometrie sowie die brennstoffabhängigen Varianten für den Systemaufbau werden anschließend detailliert vorgestellt. In *Kapitel 5* schließt sich die Beschreibung der für die simulative Untersuchung benötigten, entwickelten mathematischen Modelle des konstruierten SOFC-Stacks sowie der peripheren Systemkomponenten an. Die Implementierung der mathematischen Modelle in die Kreislaufsimulationssoftware ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm) sowie die damit durchgeführte energetische Untersuchung und anschließende Analyse und Bewertung der Systemkonzepte hinsichtlich Funktionalität und Wirkungsgradpotential wird in *Kapitel 6* dargelegt. Abschließend erfolgt in *Kapitel 7* eine Zusammenfassung und Evaluierung der durchgeführten Arbeiten sowie eine Aufzählung der zukünftig, zur Realisierung der entwickelten Konzepte zu bearbeitenden Fragestellungen.

²Im Rahmen der Arbeit bzw. im Zuge der Bearbeitung des Themas am IWBT sind eine Reihe von studentischen Arbeiten entstanden, die in Teilen in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt wurden: [Ste10] (Wirbelschichttrockner, Vergaser), [Rei09] (Vergaser), [Beb07] (SOFC, Reformer, Kreisläufe), [Blo08] (Vergaser, Kreisläufe), [Hel11] (Stack-Design), [Güt11] (Membranreaktor, Kreisläufe), [Sch06, Sch04] (SOFC, Reformer, Vergaser, Kreisläufe), [Sch09b] (SOFC), [Wel07] (CO_2 -Abscheidung).

³In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Darstellung und Aufbereitung der Informationen und Daten bewusst vermehrt auf graphische Darstellungen, Tabellen und Aufzählungen zurückgegriffen, um dem interessierten Leser einen schnellen und möglichst übersichtlichen Überblick bzw. Zugriff auf die für ihn relevanten Informationen zu ermöglichen.

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

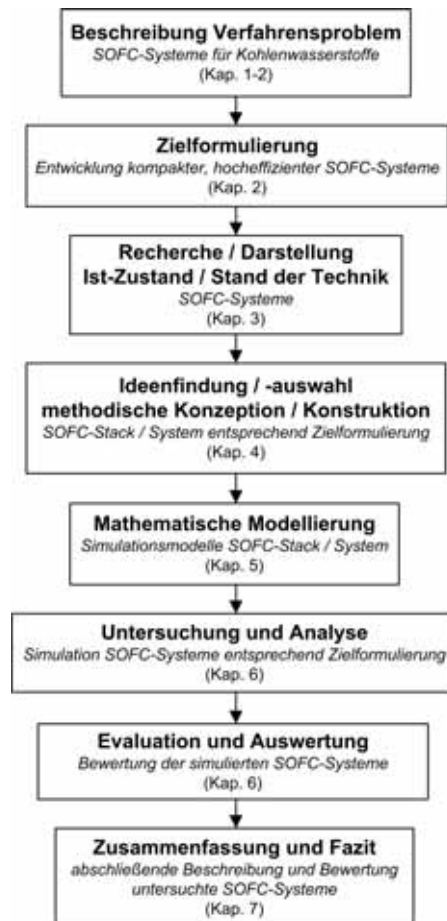


ABBILDUNG 1.1: Aufbau der Arbeit

2 Grundlagen und Problembeschreibung

2.1 Funktionsweise und thermodynamische Grundlagen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind galvanische Zellen, die die chemische Energie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffs mittels eines ebenfalls kontinuierlich zugeführten Oxidationsmittels in einem idealerweise isothermen, elektrochemischen Prozess direkt in elektrische Energie und Verlustwärme umwandeln. Elektroden und Elektrolyt unterliegen dabei im Idealfall, d.h. ohne Degradation, keinen Veränderungen. Im Gegensatz zu konventionellen chemischen Reaktoren, wie Brennkammern, sind die Reaktionsprodukte räumlich durch eine Membran getrennt und reagieren somit nicht direkt miteinander. Die bei den chemischen Reaktionen ablaufende Elektronenaufnahme bzw. -abnahme laufen somit ebenfalls räumlich voneinander getrennt ab, wobei die frei werdenden Elektronen als elektrischer Strom außerhalb der Brennstoffzelle Arbeit verrichten [Sch03a]. Den prinzipiellen Aufbau verschiedener Brennstoffzellentypen zeigt Abbildung 2.1.

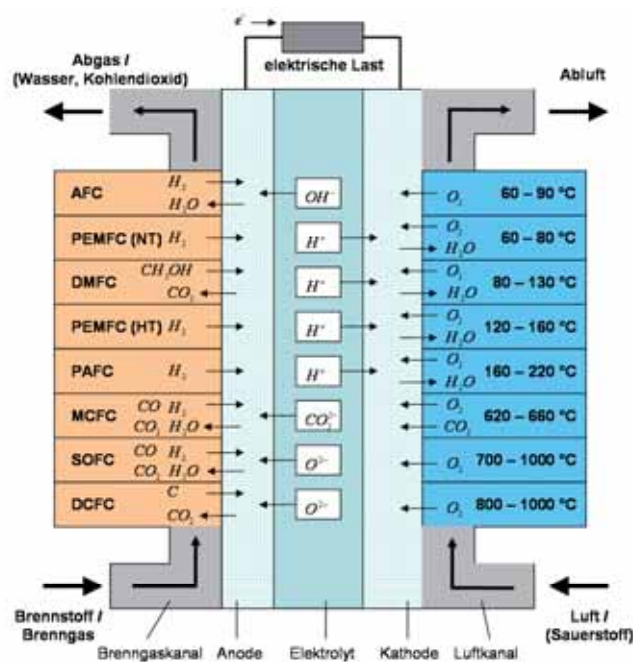


ABBILDUNG 2.1: Übersicht Brennstoffzellentypen und ihre Brennstoffe (eigene Darstellung unter Verwendung von [HMR06], [Küh05])

Je nach Brennstoffzellentyp können die folgenden Brennstoffe direkt elektrochemisch umgesetzt werden:

- Wasserstoff (H_2)
- Kohlenmonoxid (CO)
- Methanol (CH_3OH)
- Kohlenstoff (C)

Eine Brennstoffzelle stellt einen elektrochemischen Reaktor mit einer komplexen Kopplung von verschiedenen Einflussfaktoren dar, in dem elektrische, thermische und stoffliche Prozesse gekoppelt ablaufen [Lok99]. Bei der Entwicklung und Optimierung von Brennstoffzellen muss das daraus resultierende, in Abbildung 2.2 gezeigte, Beziehungssystem berücksichtigt werden.

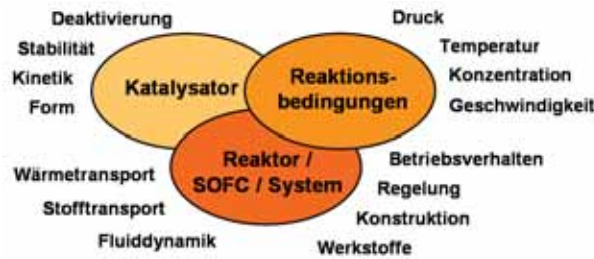


ABBILDUNG 2.2: Beziehungssystem eines Brennstoffzellensystems

2.1.1 Funktionsprinzip der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Die Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) arbeitet bei Betriebstemperaturen von 500 – 1000°C. Sie gehört damit zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen. Der Elektrolyt besteht meist aus Yttrium (Y)-stabilisiertem Zirkonoxid (ZrO_2). Dieser keramische Elektrolyt bildet eine Membran, die nur für Sauerstoffionen durchlässig ist. Die SOFC stellt daher eine Luftzerlegungsanlage dar. Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Aufbau und das Funktionsprinzip einer SOFC.

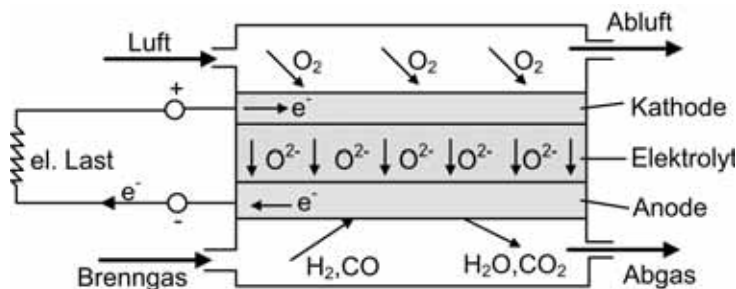


ABBILDUNG 2.3: Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise einer SOFC (eigene Darstellung aufbauend auf [RA96])

Die elektrochemisch umsetzbaren Moleküle Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) diffundieren an und in die poröse Anode, die aus Nickel-Cermet (in Zirkonoxid-Matrix eingebettete metallische Nickel-Partikel) besteht. Dort werden sie adsorbiert und an Katalysatoren, wie Nickel, dissoziiert und geben dabei ihre freien Elektronen ab. Die Wasserstoffprotonen und das positiv geladene Kohlenmonoxidmolekül reagieren dann an der Grenzschicht Anode/Elektrolyt mit den durch den Elektrolyten diffundierten Sauerstoffionen (O^{2-}) zu Wasserdampf (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2). Die Elektronen gelangen über einen äußeren Stromkreis mit einer elektrischen Last (im Allgemeine das elektrische Verbundnetz mit Endverbrauchern) zur Kathode, die ebenfalls aus einer mit Katalysatoren dotierten porösen Keramik besteht. An der Kathode werden die Sauerstoffatome der Luft adsorbiert, dissoziiert und schließlich durch Elektronenaufnahme in Sauerstoffionen umgewandelt, für die der Elektrolyt leitfähig ist [Win02]. Treibende Kraft für die elektrochemische Umsetzung ist das chemische Potential der Verbrennungsreaktion. Aus dem chemischen Potential resultiert ein elektrisches Potential, bzw. eine elektrische Spannung. Der Brennstoffumsatzgrad erreicht nach dem aktuellen Stand der Technik Werte bis zu 85%. Wegen einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit liegt der Umsatzgrad von Kohlenmonoxid unter dem des Wasserstoffs. Zusätzlich zur elektrochemischen Umsetzung von H_2 und CO finden im Brenngaskanal aufgrund der hohen Temperaturen sowie des katalytisch aktiven Anodenmaterials mit dem ggf. zugeführten und bei der elektrochemischen Wasserstoffumsetzung entstehenden Wasserdampf noch die Kohlenmonoxid-Shift-Reaktion sowie die Methan-Dampf-Reformierung statt:



2.1.2 Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle

Im Idealfall ist die Brennstoffzelle als ein offenes, reversibel arbeitendes System anzusehen. Hierfür muss der Wärme- und Arbeitsaustausch mit der Umgebung reversibel erfolgen, die Reaktionsteilnehmer müssen bei Umgebungstemperatur T_U und Umgebungsdruck p_U zugeführt, die Reaktionsprodukte bei den gleichen Zuständen T_U und p_U abgeführt werden und die Stoffe dürfen sich während der Reaktion nicht vermischen [Win02]. Dieser theoretische Idealprozess ist als Grundlage für die Betrachtung realer Systeme anzusehen. Basierend auf diesen Überlegungen werden die grundlegenden thermodynamischen Beziehungen einer Brennstoffzelle hergeleitet.

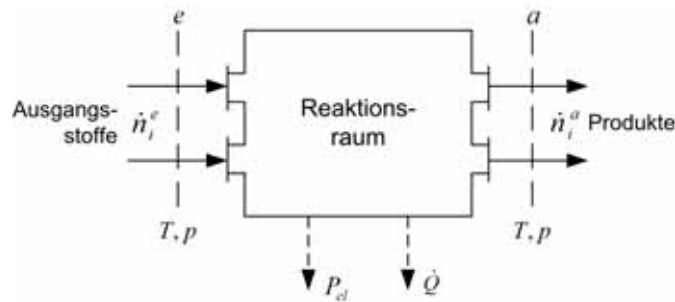


ABBILDUNG 2.4: Reaktionsraum einer Brennstoffzelle (eigene Darstellung unter Verwendung von [Sch03a], [Bae02])

Anhand von Abbildung 2.4 können der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik für eine Brennstoffzelle aufgestellt werden. Unter Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energie ergibt sich für einen stationären Zustand der erste Hauptsatz als Leistungsbilanzgleichung zu [Bae02]:

$$P_{el} + \dot{Q} = \sum_{i=1}^N (\dot{n}_i^a - \dot{n}_i^e) \cdot H_{0i}(T, p) = \dot{n}^u \cdot \Delta^R H(T, p) \quad (2.5)$$

Aus der Leistungsbilanzgleichung 2.5 geht nicht hervor, welche Anteile der Reaktionsenthalpie als Arbeit bzw. Wärme abgeführt werden [Win02]. Eine Aussage darüber lässt sich ausschließlich bei genauer Kenntnis des zu betrachtenden realen Systems treffen. Für den in Abbildung 2.4 dargestellten Reaktionsraum ergibt sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik zu [Bae02]:

$$\frac{\dot{Q}}{T} = \sum_{i=1}^N (\dot{n}_i^a - \dot{n}_i^e) \cdot S_{0i}(T, p) - T \cdot \dot{S}_{irr} = \dot{n}^u \cdot T \cdot \Delta^R S(T, p) - T \cdot \dot{S}_{irr} \quad (2.6)$$

Bei einem reversiblen System gilt für den über die Systemgrenze übertretenden Wärmestrom:

$$\dot{Q} = T \cdot (\dot{S}^a - \dot{S}^e) \quad (2.7)$$

Durch die Kombination der Gleichungen 2.5 und 2.7 gilt für den ersten Hauptsatz:

$$\dot{H}^e - \dot{H}^a + T \cdot (\dot{S}^a - \dot{S}^e) - P_{el} = 0 \quad (2.8)$$

Mit der Definition des Gibbs'schen Potentials bzw. der freien Enthalpie

$$G \equiv H - T \cdot S \quad (2.9)$$

folgt für die reversible Reaktionsarbeit [Lok99]:

$$W_{rev} = \Delta^R G(T_0, p_0) = \Delta^R H(T_0, p_0) - T_0 \cdot \Delta^R S(T_0, p_0) \quad (2.10)$$

Aus Gleichung 2.10 wird ersichtlich, dass die reversible Reaktionsarbeit gleich der freien Reaktionsenthalpie ist und diese für die Berechnung der maximalen Arbeit der Brennstoffzelle bekannt sein muss. Unter der Voraussetzung, dass das Wasser gasförmig mit den Reaktionsprodukten abgeführt wird, entspricht die Reaktionsenthalpie $-\Delta^R H$ bei exothermen Reaktionen dem Heizwert H_u . Der Term $T_0 \cdot \Delta^R S(T_0, p_0)$ stellt eine Wärme Q_{rev} dar, die bei der Temperatur T_0 von einem Wärmereservoir reversibel zu- oder abgeführt werden muss. Werden für Druck und Temperatur die Umgebungszustände eingesetzt, lässt sich für die reversible Reaktionsarbeit schreiben:

$$-W_{rev} = -\Delta^R H(T_U, p_U) + T_U \cdot \Delta^R S(T_U, p_U) = H_u + T_U \cdot \Delta^R S(T_U, p_U) \quad (2.11)$$

Sind die Zusammensetzungen vor und nach dem Reaktionsraum bekannt, kann mit Hilfe dieser Gleichung die elektrische Arbeit einer idealen Zelle bei Umgebungsbedingungen aus vertafelten Werten für den Heizwert und die Entropien der an der Reaktion beteiligten Stoffe bestimmt werden. Aus Gleichung 2.11 ist weiterhin ersichtlich, dass für Reaktionen mit negativer Reaktionsentropie $\Delta^R S$ (z.B. bei $H_2 + O_2 = H_2O$) die elektrische Arbeit und damit auch der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle mit steigender Temperatur abnehmen [Lok99], da mit steigender Temperatur ein immer größerer Anteil an Wärme benötigt wird, um die Entropie aus dem System abzuführen.

Für eine vollständige Beschreibung der Vorgänge in einer Brennstoffzelle müssen die hergeleiteten thermodynamischen Kenngrößen mit elektrischen Größen wie Spannung und Stromstärke verknüpft werden. Dies geschieht über die elektrische Leistung der Brennstoffzelle, da diese sowohl eine elektrische Kenngröße darstellt, als auch in den thermodynamischen Erhaltungssätzen enthalten ist. Im Folgenden wird die reversible Leistung der Brennstoffzelle betrachtet:

$$P_{BZ,rev} = U_{BZ,rev} \cdot I_0 = \dot{n}_B \cdot (-\Delta^R G) \quad (2.12)$$

Die elektrische Stromstärke I ist zu dem Brennstoffmolenstrom proportional und ergibt sich bei vollständigem Brennstoffumsatz (Index 0) zu [Win02]:

$$I_0 = z_e \cdot \dot{n}_B \cdot (-e) \cdot N_A = -z_e \cdot \dot{n}_B \cdot F = -\dot{n}_{el} \cdot F \quad (2.13)$$

Die Faradaykonstante F ist die elektrische Ladung pro Mol, während z_e die Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz darstellt. Mit den Gleichungen 2.12 und 2.13 erhält man für die reversible Klemmspannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von den thermodynamischen Größen:

$$U_{BZ,rev} = \frac{-\Delta^R G}{z_e \cdot F} \quad (2.14)$$

Für die Oxidation von Wasserstoff berechnet sich $\Delta^R G$ zu:

$$\Delta^R G_{H_2} = G_{H_2O} - G_{H_2} - 0,5 \cdot G_{O_2} \quad (2.15)$$

Die sogenannte Heizwertspannung stellt ein Maß für den maximalen Energiegehalt des Brenngases bei gasförmigem Produktwasser dar und ist entsprechend definiert zu:

$$U_{BZ,H_u} = \frac{-\Delta^R H}{z_e \cdot F} \quad (2.16)$$

Die elektrische Spannung stellt ein Maß für die thermodynamische Güte des Brennstoffzellenprozesses dar, wobei die reversible Klemmspannung die theoretisch maximal erreichbare Spannung darstellt, die auch als Gibbsches Potential U_0 bezeichnet wird. Bei realen Brennstoffzellenprozessen liegt die messbare Klemmspannung u.a. aufgrund von Diffusions-, Polarisationsverlusten und ohmschen Verlusten deutlich unter dem Gibbschen Potential (vergl. Abbildung 2.5). Die Stromstärke erreicht durch einen unvollständigen elektrochemischen Umsatz ebenfalls nicht den theoretischen Maximalwert I_0 . Des Weiteren kommt es bei realen Systemen zu Mischungseffekten und die Brennstoffzellentemperatur liegt gerade bei Hochtemperaturbrennstoffzellen deutlich über der Umgebungstemperatur [Win02]. Demnach ist auch die Leistung eines realen Brennstoffzellenprozesses als Produkt aus Spannung und Stromstärke kleiner als die reversible Leistung. Es kommt zu einer inneren Wärmefreisetzung $T \cdot \dot{S}_{irr}$, die einen Verlust an elektrischer Arbeit darstellt, da aufgrund der Verlustmechanismen Entropie irreversibel erzeugt wird. Für die reale Leistung der Brennstoffzelle ergibt sich damit [Bae02]:

$$-P_{BZ} = -P_{BZ,rev} - T \cdot \dot{S}_{irr} \quad (2.17)$$

Werden der unvollständige elektrochemische Umsatz und die realen Betriebsbedingungen ebenfalls berücksichtigt, wird Gleichung 2.17 zu:

$$-P_{BZ} = -\dot{n}_B^u \cdot \Delta^R G(T, p) - T \cdot \dot{S}_{irr} \quad (2.18)$$

Im Folgenden sind die wichtigsten Grundzusammenhänge zwischen den thermodynamischen und elektrochemischen Größen für ein galvanisches Element wie der Brennstoffzelle verdeutlicht [Sch03a]:

- Energieumwandlung: chemisch \rightarrow elektrisch
- freie Reaktionsenthalpie $\Delta^R G < 0$
- Prozess ist exergonisch (Arbeit leistend)
- Gleichgewichtsspannung $U_0 > 0$
- Anode negativ geladen (Elektronenüberschuss)
- Kathode positiv geladen (Elektronenmangel)

Um die Güte eines realen Brennstoffzellenprozesses bewerten zu können, werden Wirkungsgrade herangezogen, die den realen Prozess in ein Verhältnis zu dem Idealprozess setzen und die auftretenden Verlustmechanismen quantitativ berücksichtigen. Das Produkt der Einzelwirkungsgrade ergibt dann den Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellenprozesses [Küh05]:

$$\eta_{BZ,ges} = \eta_{th} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \quad (2.19)$$

Der thermische Wirkungsgrad η_{th} wird dabei als ein theoretisch erreichbarer Wirkungsgrad für die Direktumwandlung der im Brenngas enthaltenen chemischen Energie in elektrische Arbeit definiert und oft als Pendant zum Carnot-Wirkungsgrad betrachtet, welcher den maximal erreichbaren Wirkungsgrad von Wärmekraftprozessen darstellt:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta^R G}{\Delta^R H} \quad (2.20)$$

Der Spannungswirkungsgrad η_U setzt die reversible Klemmspannung mit der real messbaren Klemmspannung einer Brennstoffzelle ins Verhältnis und beschreibt die elektrischen und elektrochemischen Verlustmechanismen:

$$\eta_U = \frac{U(I)}{U_{rev}} \quad (2.21)$$

Der Strom-Wirkungsgrad η_I , auch Brennstoffnutzungsgrad (fuel utilization) U_f genannt, ist ein Maß für die Brenngasausnutzung in der Brennstoffzelle und setzt die maximal mögliche Stromstärke mit der real messbaren ins Verhältnis:

$$\eta_I = U_f = \frac{I}{I_0} = \frac{\dot{n}_B^u}{\dot{n}_B^e} \quad (2.22)$$

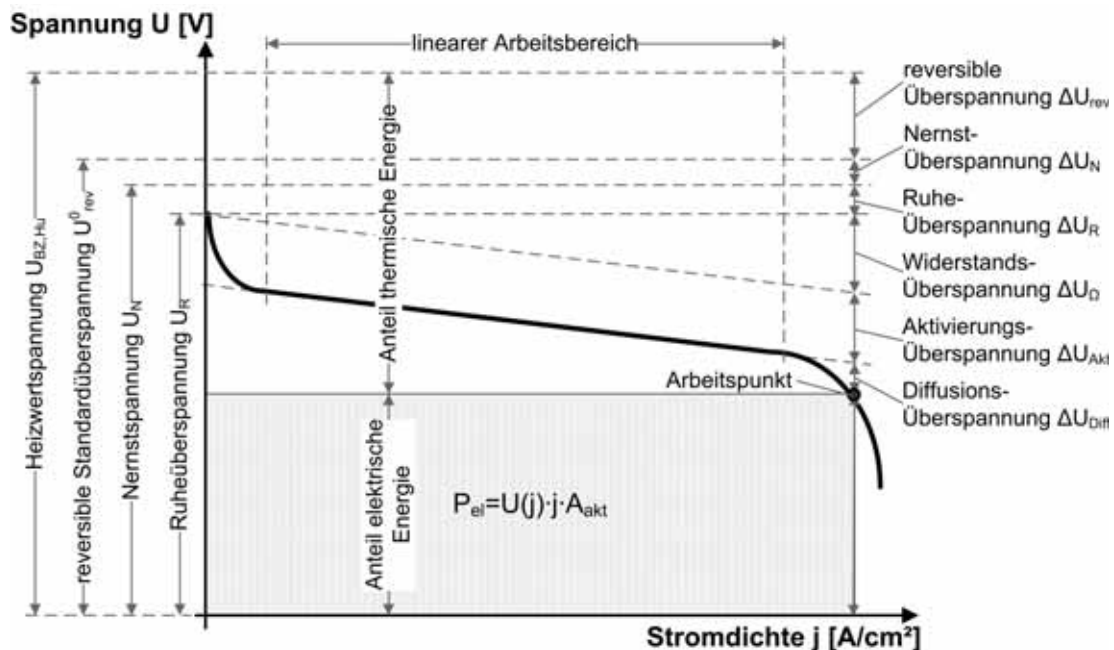


ABBILDUNG 2.5: Spannungs-Stromdichte-Kennlinie einer Brennstoffzelle (eigene Darstellung aufbauend auf [HMR06], [Sch03a], [HVV07], [Sch10])

Das charakteristische Verhalten einer Brennstoffzelle kann mit der in Abbildung 2.5 dargestellten Spannungs-Stromdichte-Kennlinie verdeutlicht werden. Der mit zunehmender Stromdichte erkennbare Spannungsabfall lässt sich auf verschiedene elektrische und elektrochemische Verlustmechanismen zurückführen, welche durch sogenannte „Überspannungen“ η quantifiziert werden können. Überspannungen bezeichnen die Differenz ΔU zwischen dem jeweiligen thermodynamisch idealen und dem tatsächlichen Spannungswert und stellen eine Verlustspannung bzw. Spannungsreduktion dar, die zu einer Wärmeentwicklung führt [Sch03a]. Ausgehend von Abbildung 2.5 ergeben sich folgende Verlustmechanismen bzw. die daraus resultierenden Überspannungen [HMR06], [Sch03a], [HVV07]:

- reversible Standardüberspannung $\Delta U_{0,rev}$:
Potentialdifferenz zwischen der theoretisch, thermodynamisch maximal erreichbaren Heizwertspannung und der reversiblen Standardspannung aufgrund reaktionsbedingter Entropieerhöhung
- Nernst-Überspannung ΔU_N :
Spannungsabsenkung bei Abweichung vom Standardzustand (Temperatur und Partialdrücke)
- Aktivierungs- bzw. Durchtrittsüberspannung ΔU_{Akt} :
Spannungsverlust basierend auf dem Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode und damit verbundener Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht
- Ohmsche Überspannung ΔU_Ω :
Spannungsabfall bedingt durch die begrenzte elektrische Leitfähigkeit der Stromdurchflossenen Zellkomponenten
- Diffusions- bzw. Konzentrationsüberspannung ΔU_{Diff} :
Verlustspannung aufgrund des Stofftransports der gasförmigen Reaktanden vom Gaskanal zur Dreiphasengrenze durch die porösen Elektroden (Abweichung der Partialdrücke an der Dreiphasengrenze von denen im Gaskanal durch Diffusionsvorgänge in den Gaskanälen sowie diffusiver und advektiver Transport durch die porösen Elektroden (vergl. Abbildung 5.17))

Durch die Umsetzung des Brenngases an unterschiedlichen Orten in Abhängigkeit von dem Umsatzwirkungsgrad U_f kommt es zu unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen innerhalb der Brennstoffzelle. Die Temperatur der Gase und des Feststoffs steigt aufgrund der Verluste immer weiter an, während die Konzentration der Edukte abnimmt und die der Produkte zunimmt. Je mehr Brenngas in der Brennstoffzelle umgesetzt wird ($U_f \rightarrow 1$), umso schwieriger wird es, noch brennbare Gasmoleküle (H_2 , CO) zur Anodenoberfläche zu führen. Wird im Idealfall das letzte verbleibende Brenngasmolekül umgesetzt, so lässt sich keine Zellspannung mehr messen. Es befindet sich an den Elektroden folglich nicht ausschließlich reines Brenngas (Anode) bzw. reiner Sauerstoff (Kathode). Vielmehr handelt es sich an der Anode um ein Gasgemisch aus Reaktionsedukten und Produkten sowie inerten Gasen und an der Kathode um Luft mit abnehmender Sauerstoffkonzentration. Das heißt, dass vor der Nutzung der reaktiven Komponenten der Gasgemische noch Trennarbeit geleistet werden muss. Außerdem ist mit den Mischungsvorgängen des abzuführenden Produktes eine Entropiezunahme verbunden. Beides führt zu einer Verringerung des nutzbaren elektrochemischen Potentials. Die lokale Gaszusammensetzung und Gastemperatur beeinflusst also die freie Reaktionsenthalpie und damit auch die thermodynamisch maximal mögliche Spannung, die als Nernstpotential oder auch als Nernstspannung bezeichnet wird. Unter der Voraussetzung, dass für Brennstoffzellenprozesse die Modellvorstellung des idealen Gases zulässig ist, gilt für die Entropie eines idealen Gases j [Win02]:

$$S_j(T, p) = S_j^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,j}(T)}{T} dt - R \cdot \ln\left(\frac{p_j}{p_0}\right) \quad (2.23)$$

Die Reaktionsentropie ergibt sich zu:

$$\Delta^R S(T, p) = \Delta^R S(T) + R \cdot \ln(K) \quad (2.24)$$

Die in Gleichung 2.24 enthaltene Gleichgewichtskonstante K ist definiert als:

$$K = \prod_j \left(\frac{p_j}{p_0}\right)^{v_j} \quad (2.25)$$

Für die freie Reaktionsenthalpie folgt somit:

$$\Delta^R G(T, p) = \Delta^R G(T) + T \cdot R \cdot \ln(K) \quad (2.26)$$

Mit den Gleichungen 2.12 und 2.13 für Spannung und Stromstärke ergibt sich allgemein für die Nernstspannung:

$$U_N = \frac{-\Delta^R G(T)}{z_e \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln(K) \quad (2.27)$$

$\Delta^R G(T)$ bezeichnet die temperaturabhängige freie Reaktionsenthalpie eines idealen Brenngases, z_e die Anzahl der pro umgesetztem Brennstoffmolekül freigesetzten Elektronen, F die Faradaykonstante und T die absolute Temperatur der Zelle. Die Gleichgewichtskonstante K berücksichtigt die Druckabhängigkeit der Entropien der Reaktionsteilnehmer. Für die bei Hochtemperaturbrennstoffzellen relevanten Oxidationsreaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid gilt für die Nernstspannung:

$$U_{N,H_2} = \frac{-\Delta^R G_{H_2}(T)}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2.28)$$

$$U_{N,CO} = \frac{-\Delta^R G_{CO}(T)}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2.29)$$

Die Bestimmung der Aktivierungsüberspannung erfolgt über die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung, welche die Strom-Spannungs-Charakteristik einer elektrochemischen Zelle beschreibt und im Folgenden hergeleitet wird [Sch03a], [HVH07].

In einem elektrochemischen Reaktor wird der Umsatz durch die elektrochemische Kinetik an den beiden Elektroden, den Transport der elektrochemisch aktiven Komponenten durch den Elektrolyten, sowie deren An- und Abtransport an den Elektrodenoberflächen bestimmt. Als Messgröße für die elektrochemische Kinetik dient der Strom bzw. die Stromdichte als Funktion des Elektrodenpotentials [Sch03a].

Die für die allgemeine chemische Reaktion $\nu_E E \rightarrow \nu_P P$ pro Zeiteinheit produzierte Stoffmenge n_P berechnet sich in Abhängigkeit von dem Reaktorvolumen V_R und der Reaktionsgeschwindigkeit r zu:

$$\frac{dn_P}{dt} = \nu_P \cdot V_R \cdot r_{Reakt} \quad (2.30)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei proportional zu der Konzentration des Eduktes:

$$r_{Reakt} = k_{Reakt} \cdot c_E^{\nu_E} \quad (2.31)$$

Bei einer elektrochemischen Reaktion, die mit einem Elektronentransfer gekoppelt ist, gilt für eine Oxidation (elektrochemische Verbindungen sind meistens Verbindungen erster Ordnung bezüglich der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung, weswegen für die stöchiometrischen Faktoren $\nu_{red} = \nu_{ox} = 1$ gilt):



Der elektrochemische Strom während einer Oxidation lässt sich mit dem Faraday-Gesetz berechnen:

$$I_{ox} = V_R \cdot z_e \cdot F \cdot k_{Reakt} \cdot c_{red} \quad (2.33)$$

Aufgrund der Tatsache, dass elektrochemische Reaktionen nicht im gesamten Reaktorvolumen, sondern an den Elektrodenoberflächen stattfinden, wird der Strom auf die elektrochemisch aktive Fläche bezogen:

$$j_{ox} = \frac{I_{ox}}{A_{akt}} = z_e \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_{red} \quad (2.34)$$

$$k_{ox} = k_{Reakt} \cdot \frac{V_R}{A_{akt}} \quad (2.35)$$

Für eine elektrochemische Reduktion ergibt sich entsprechend für die Stromdichte:

$$j_{red} = -z_e \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \quad (2.36)$$

Bei einer elektrochemischen Reaktion sind grundsätzlich beide Reaktionsrichtungen möglich, weswegen formal eine Gesamtstromdichte j eingeführt werden kann, für die bei einem dynamischen elektrochemischen Gleichgewichtspotential φ_0 gilt:

$$j = j_{ox} + j_{red} = 0 \quad (2.37)$$

Entspricht das Elektrodenpotential nicht mehr dem Gleichgewichtspotential, überwiegt eine der beiden Stromdichten und es fließt entweder ein positiver oder ein negativer Strom. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen vom Elektrodenpotential ab und können mit einem entsprechenden Arrhenius-Ansatz bestimmt werden

[HVB07]:

$$k_{ox} = k_{ox,0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{el} \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2.38)$$

$$k_{red} = k_{red,0} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{el}) \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2.39)$$

Darin ist $0 < \alpha_{el} < 1$ der sogenannte Durchtrittsfaktor, der die Änderung der Aktivierungsenergie mit der freien Reaktionsenthalpie beschreibt.

Weicht das Potential φ vom Gleichgewichtspotential φ_0 ab, kommt es zum Stromfluss zwischen den Elektroden und je nach Richtung der Abweichung werden elektrochemische Oxidations- oder Reduktionsreaktionen eingeleitet. Die Differenz zwischen Potential und Gleichgewichtspotential wird als Durchtritts- oder Aktivierungsüberspannung bezeichnet:

$$\eta_D = \varphi - \varphi_0 \quad (2.40)$$

Unter Verwendung der Überspannung gilt für die Stromdichten j_{ox} und j_{red} :

$$j_{ox} = z_e \cdot F \cdot k_{ox,0} \cdot c_{red} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{el} \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) + \exp\left(\frac{\alpha_{el} \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2.41)$$

$$j_{red} = -z_e \cdot F \cdot k_{red,0} \cdot c_{ox} \cdot \left[\exp\left(\frac{(1 - \alpha_{el}) \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_{el}) \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2.42)$$

Im dynamischen Gleichgewicht ist die Überspannung $\eta = 0$ und die beiden Teilströme haben bei entgegengesetzter Richtung den gleichen Betrag. Für die formal eingeführte Austauschstromdichte j_0 gilt dann:

$$j_0 = j_{ox}(\eta = 0) = -j_{red}(\eta = 0) \quad (2.43)$$

Die Summe der beiden Teilstromdichten bei einer Überspannung η ergibt die Durchtrittsströmdichte j_D :

$$j_D = j_{ox} + j_{red} = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{el} \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{el}) \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2.44)$$

Dieser funktionale Zusammenhang zwischen Elektrodenüberspannung und Durchtrittsströmdichte wird als Butler-Volmer-Gleichung bezeichnet und ist nur für elektrochemische Reaktionen, die in der äußeren Hydrathülle eines Ions ablaufen, gültig. Bei hohen Durchtrittsüberspannungen $\eta_D > 30mV$ kann im Allgemeinen die jeweilige Gegenreaktion (Oxidation/Reduktion) vernachlässigt werden und man erhält für hohe anodische Überspannungen die positive Durchtrittsströmdichte

$$j_D = j_{ox} = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{el} \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{An}\right) \quad (2.45)$$

und für hohe kathodische Überspannungen negative Ströme:

$$j_D = j_{red} = -j_0 \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{el}) \cdot z_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{Ka}\right) \quad (2.46)$$

Die ohmsche Überspannung aufgrund des inneren elektrischen Widerstands der stromdurchflossenen Komponenten wie Anode, Elektrolyt, Kathode und Interkonnektor ergibt sich mit dem ohmschen Gesetz zu:

$$\Delta U_\Omega = R_\Omega \cdot I \quad (2.47)$$

Die Bestimmung der Diffusionsüberspannungen erfolgt unter der Verwendung des Fickschen Gesetzes für gewöhnliche Gasdiffusion und dem Knudsen Gesetz für Gasdiffusion in porösen Feststoffen (vergl. Kapitel 5) [Net05a]. Die Diffusionsüberspannung auf der Kathodenseite resultiert aus der Sauerstoffpartialdruckdiffe-

renz zwischen Gaskanal und Dreiphasengrenzschicht innerhalb der porösen Kathode:

$$\Delta U_{Diff,Ka} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot z_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{O_2}^*}{p_{O_2}} \right) \quad (2.48)$$

Die Diffusionsüberspannung auf der Anodenseite resultiert aus der Partialdruckdifferenz von Wasserstoff und Wasserdampf zwischen Gaskanal und Dreiphasengrenzschicht innerhalb der porösen Anode:

$$\Delta U_{Diff,An} = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2}^*}{p_{H_2}} \cdot \frac{p_{H_2O}^*}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.49)$$

2.1.3 Thermodynamische Grundlagen der Reformierung/Vergasung

Die Umwandlung von festen, flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen in ein für die elektrochemische Umsetzung in Brennstoffzellen geeignetes wasserstoffreiches Synthesegas erfolgt unter Verwendung von Reformierungs- oder Vergasungsreaktoren. Für eine einheitliche und allgemeingültige abschätzende Betrachtung der chemischen Vorgänge in den Reaktoren mit dem Ziel die Austrittszusammensetzung des reagierenden Gasgemisches (Reformierung) bzw. Gas-/Feststoffgemische (Vergasung) in Abhängigkeit der Eingangsstoffe und der Reaktionsbedingungen zu bestimmen, eignet sich der Ansatz des chemischen Gleichgewichts. Nach der Definition des Reaktionsgleichgewichtes kommt eine Reaktion nicht erst zum Erliegen, wenn einer der Reaktionsteilnehmer verbraucht ist, sondern wenn der Zustand des chemischen Gleichgewichts erreicht ist, da die Reaktionsprodukte keinen höheren Stoffmengenanteil als im Gleichgewicht erreichen können. Die Bestimmung des Gleichgewichtszustands einer Reaktion erfolgt durch Betrachtung der freien Gibbsschen Enthalpie. Von allen möglichen Reaktionskombinationen zeichnet sich der Gleichgewichtszustand durch die niedrigste freie Gibbssche Enthalpie aus (siehe Abbildung 2.6). Eine Verschiebung des Gleichgewichtes und damit der Zusammensetzung kann lediglich durch die Änderung der Einflussfaktoren, wie Temperatur, Druck und Ausgangszusammensetzung erreicht werden. Dabei spielt beispielsweise das sogenannte Prinzip des kleinsten Zwanges, wonach ein System auf eine von außen aufgezwungene Änderung derart reagiert, dass die Wirkung der Änderung minimiert wird, eine entscheidende Rolle. Ist die Molmenge der Produkte einer chemischen Reaktion z.B. größer als die der Edukte, führt eine Druckerhöhung im Reaktor zu einer Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung zu den Ausgangsstoffen. Die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer idealen Gasmischung für einen gegebenen thermodynamischen Zustand erfolgt unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes [Bae02], [Hag04]:

$$\ln(K_{g,j}) = -\frac{\Delta^R G_j(T)}{R \cdot T} - \Delta v_j \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) - \sum_{i=1}^N v_i \cdot \ln \varphi_i(T, p, \{x_i\}) = \ln(K_{x,j}) = \ln \sum_{i=1}^N x_i^{v_{ij}} \quad (2.50)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_g der Reaktion j wird dabei über die freie Gibbssche Reaktionsenthalpie

$$\Delta^R G_j(T) = \sum_{i=1}^N v_{ij} \cdot G_i(T) \quad (2.51)$$

sowie einer mit der stöchiometrischen Zahl

$$\Delta v_j = \sum_{i=1}^N v_{ij} \quad (2.52)$$

multiplizierten Druckkorrektur für Reaktordrücke über dem Standarddruck bestimmt und muss der Konstanten K_x , bestimmt über die Gleichgewichtszusammensetzung bzw. die entsprechenden Partialdrücke, entsprechen. Die Fugazitätskoeffizienten $\varphi(T, p, x_i)$ berücksichtigen dabei das reale Gasverhalten bei höheren Drücken u.a. bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen.

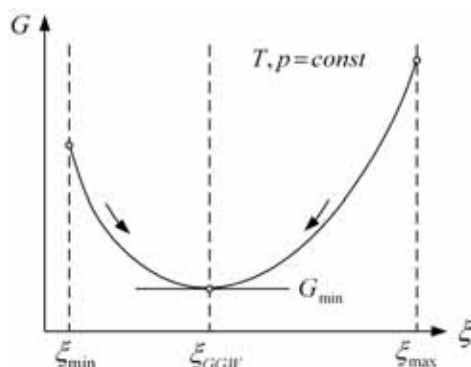


ABBILDUNG 2.6: Gibbs-Funktion G eines reagierenden Gemisches als Funktion der Reaktionslaufzahl ζ (eigene Darstellung aufbauend auf [Bae02])

Die Anwendung des Modells des chemischen Gleichgewichts macht nur in Verbindung mit der Annahme eines ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen sogenannten Rührkesselreaktors Sinn (vergl. Kapitel 5). Für eine detaillierte Betrachtung der Vorgänge in chemischen Reaktoren, bei der auch die Geometrie sowie die verwendeten Materialien (z.B. Katalysatoren) berücksichtigt bzw. ausgelegt werden sollen, muss anstelle des Ansatzes des chemischen Gleichgewichts auf sogenannte kinetische Ansätze zurück gegriffen werden. Diese beinhalten auch die Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktionen, welche bei der Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzung gegen Null geht.

Bei nicht katalysierten homogenen Gasphasenreaktionen hängt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen von den Konzentrationen der Reaktanden sowie der Temperatur und dem Druck ab. Kommt ein Katalysator zum Einsatz, beeinflusst zusätzlich dessen Art und Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit [Hag04]. Die Wirkung des Katalysators beruht im Wesentlichen auf der Senkung der Aktivierungsenergie, wobei nicht die Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktion verschoben, sondern die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes verkürzt wird [Dre99]. Besitzen Katalysator und Edukte verschiedene Aggregatzustände, wird die Katalyse als heterogen bezeichnet. Dies ist beispielsweise bei der Methan-Dampf-Reformierung der Fall, bei der Edukte aus der Gasphase an einem festen Katalysator reagieren. Als Katalysatoren, ohne die die Umwandlung von Methan mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei den in Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systemen vorliegenden thermodynamischen Randbedingungen vernachlässigbar ist [Nei79], kommen hauptsächlich Nickel, Palladium, Platin sowie Kalzium- und Eisenoxid in Frage [Mon03].

Bezüglich der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit stellt der sogenannte Potenzansatz eine häufig verwendete Variante eines Geschwindigkeitsmodells dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei proportional zu der Konzentration der Reaktanden. Mit dem Partialdruck p_i^j des Reaktanden i mit der Reaktionsordnung j bezüglich Reaktand i gilt beispielsweise für die Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekulare Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ [Dre99]:

$$r_{\text{Reak}} = k_{\text{Reak}}(T) \cdot p_A^a \cdot p_B^b \cdot p_C^c \cdot p_D^d \quad (2.53)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Reak} der chemischen Reaktion wird mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$k_{\text{Reak}}(T) = k_{\text{Reak},0} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.54)$$

Die Aktivierungsenergie E_a sowie der Vorfaktor $k_{\text{Reak},0}$ beschreiben dabei die Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Stoffe sowie deren Wechselwirkung und müssen für das betrachtete System experimentell bestimmt werden. Weitere geschwindigkeitsbeeinflussende Aspekte stellen Stoffaustauschprozesse, wie die Diffusion der Reaktanden in der Gasphase sowie ggf. in den Katalysator-enthaltenden porösen Feststoff, sowie Wärmeübertragungsprozesse dar [Hag04].

2.2 Kohlenwasserstoffe für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme

Als Grundlage für spätere Betrachtungen und Untersuchungen werden im Folgenden kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffe bezüglich ihrer für die Nutzung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme wichtigsten Eigenschaften sowie chemischen und elektrochemischen Charakteristika vorgestellt. Aus der Vielzahl der Randbedingungen und Einflussfaktoren ergeben sich spezielle Herausforderungen an Art und Ausführung der Brenngasbereitstellung und Konditionierung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, welche vor allem auf die spezifischen Eigenschaften des Brennstoffs, des Brennstoffzellentyps sowie der Anwendung abgestimmt sein müssen [Hen07]. Die Vorteile bzw. Motivation für den Einsatz von Kohlenwasserstoffen, z.B. im Vergleich zu einer völlig neu, parallel bestehenden Energieverteilungsnetzen zu schaffenden reinen Wasserstoffinfrastruktur, sind:

- bestehende weltweite Logistik/Infrastruktur und damit Verfügbarkeit
- teilweise lange Reichweite bezüglich der Reserven und Ressourcen (z.B. Kohle)
- (sehr) hohe spezifische (volumetrische und gravimetrische) Speicherdichte/Energieinhalt
- weltweit verfügbare und ausgereifte Technik bezüglich Verarbeitung und Speicherung
- Nachhaltigkeit durch vermehrten Einsatz regenerativ gewonnener Kohlenwasserstoffe, wie Biomasse

Grundsätzlich existieren eine Vielzahl von für die Umsetzung in Brennstoffzellen-Systemen geeigneten gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffe, welche entweder in mehr oder weniger reiner Form in der Natur vorkommen oder aus natürlich vorkommenden Primärenergieträgern gewonnen werden können. In Abbildung 2.7 sind die, nach entsprechender Konditionierung, für den Einsatz in SOFC-Systemen grundsätzlich in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

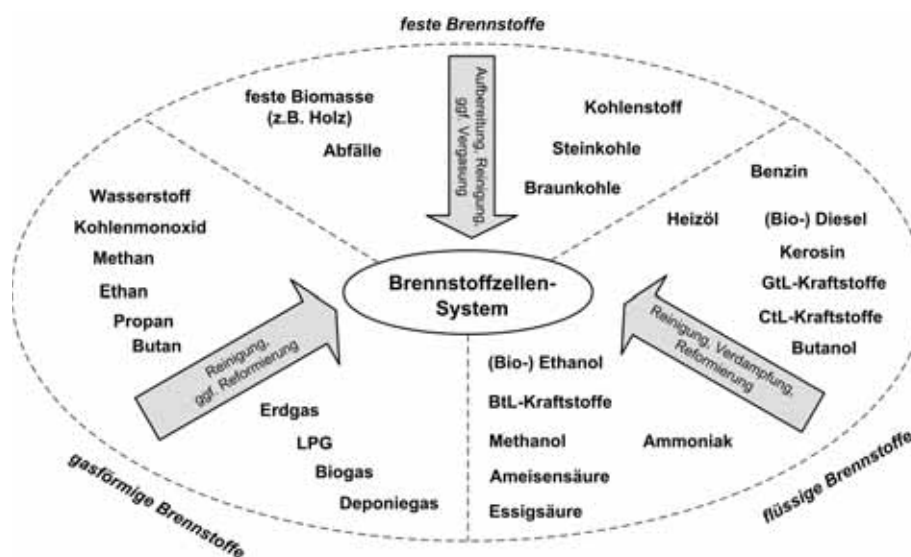


ABBILDUNG 2.7: Brennstoffe für Brennstoffzellen (eigene Darstellung unter Verwendung von [HMR06], [Sch03b], [Pet02])

Wie bereits erwähnt, müssen die eingesetzten Brennstoffe durch eine entsprechende Konditionierung in elektrochemisch umsetzbare Brennstoffe H_2 und CO umgewandelt werden. Es existieren eine Vielzahl von Verfahren und Kombinationsmöglichkeiten, um aus den auf unserem Planeten verfügbaren Primärenergieträgern ein für Brennstoffzellen elektrochemisch umsetzbares Gas bzw. Gasgemisch zu generieren. Der Umwandlungsweg von den in fossilen, regenerativen und nuklearen Primärenergieträgern vorliegenden Energieformen (chemische, potentiell, kinetische, nukleare und Strahlungs-Energie) hin zu in Brennstoffzellen generierter elektrischer Energie ist inklusive notwendiger Zwischenschritte, wie der Reinigung der Einsatz- und/oder Zwischenprodukte, in Abbildung 2.8 skizziert.

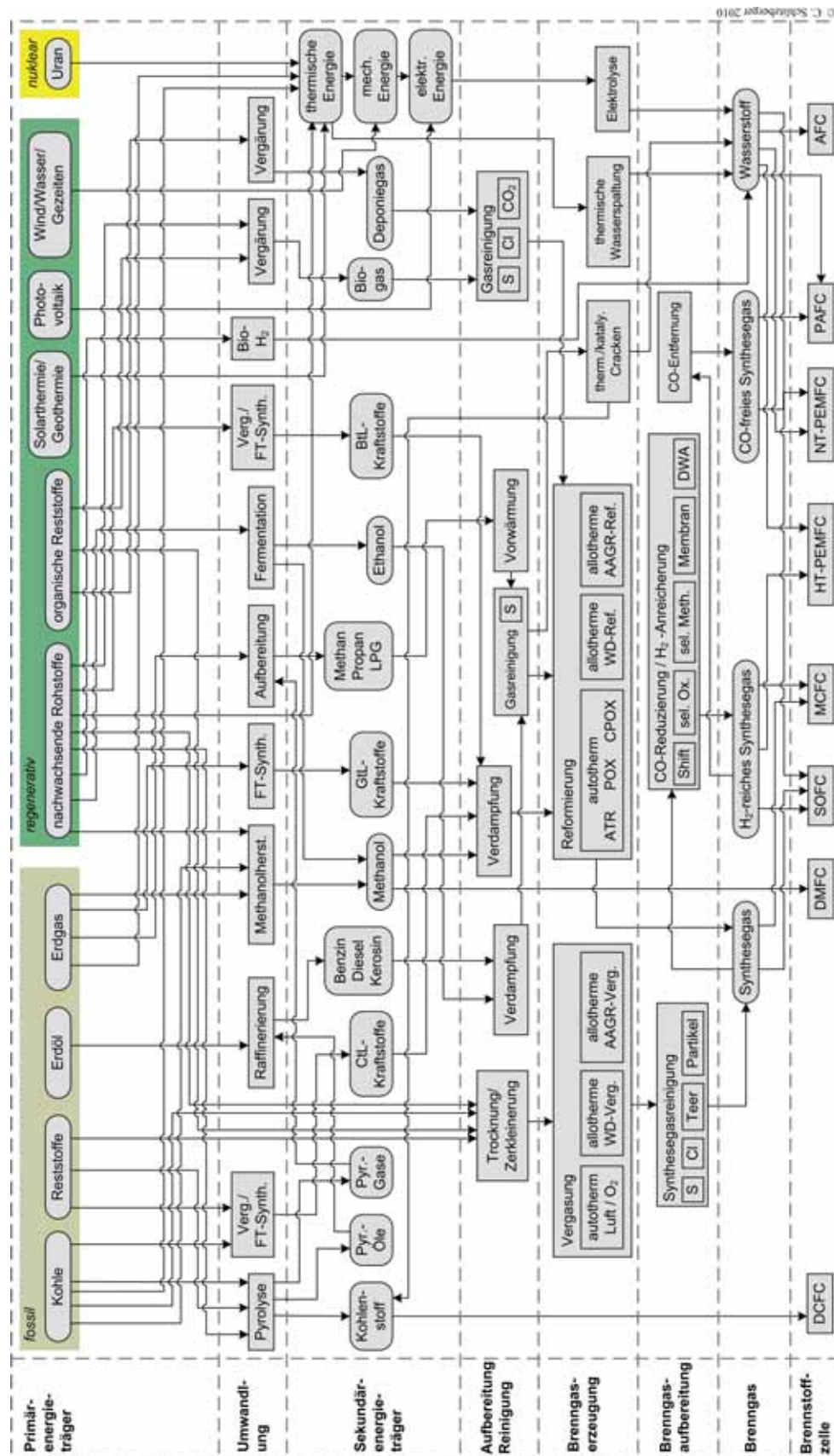


ABBILDUNG 2.8: Übersicht grundsätzliche Brenngaserzeugungsmöglichkeiten für Brennstoffzellen (eigene Darstellung unter Verwendung von [HMR06], [Pet02], [BK10], [Sch09a], [Hen07], [Bod63], [Gro03])

2.2 Kohlenwasserstoffe für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme

Von den in Abbildung 2.8 aufgeführten Varianten sind für die in dieser Arbeit vorgenommenen Betrachtungen entscheidend (eine detaillierte Beschreibung der beiden Verfahrensvarianten erfolgt in Kapitel 3):

- Vergasung:
$$\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e + \text{Vergasungsmittel} + (\text{Wärme}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{Rest} + (\text{Wärme})$$
- Reformierung:
$$\text{C}_x\text{H}_y + \text{Vergasungsmittel} + (\text{Wärme}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{Rest} + (\text{Wärme})$$

Für die Auswahl des „richtigen“ Brennstoffs für ein Brennstoffzellensystem existieren keine allgemeingültigen Regeln. Vielmehr ist der Entscheidungsprozess individuell entsprechend den vorliegenden Randbedingungen und Einflussgrößen vorzunehmen. Als Entscheidungshilfe für die Brennstoff-Auswahl in Bezug auf den Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systemen können folgende Kriterien verwendet werden (Auswahl [Bod63], [Sch03b], [Hen07], [Bec11]):

Allgemein:

- Anwendungs- und Einsatzgebiet (stationär/mobil/portabel)
- Brennstoffzellentyp/ Aufbau Brennstoffzellen-System
- Leistungsklasse
- Infrastruktur
- Betriebszeit/Verfügbarkeit der Anlage
- Anlagenkomplexität (Konditionierung, Reinigung, etc.)
- Kosten der Anlage und Infrastruktur (Anschaffung, Betrieb)
- Entsorgung (z. B. energetische Abfallverwertung)
- Sicherheitsaspekte
- Nachhaltigkeit (erneuerbare Rohstoffe)

Brennstoff - spezifisch:

- Brennstoffkosten
- Verfügbarkeit/Versorgungssicherheit
- Qualität (Reinheit/Schadstoffe, etc.)
- spezifische Energiedichte (z.B. Heizwert)
- stabile Verbindung (wenig korrodierend)
- Erzielbares elektrochemisches Potential/geringe Polarisierung an den Elektroden
- möglichst keine nicht-elektrochemischen Nebenreaktionen in der Brennstoffzelle
- Reformierungsenthalpie/Verhalten bei Reformierung (C/H-Verhältnis, etc.)
- Emissionen (Schadstoffe, CO₂)
- Handhabbarkeit (Transport/Speicherung/Verhalten bei Aufbereitung/Konditionierung)
- Aggregatzustand bei Umgebungsbedingungen sowie bei Betriebsbedingungen

Ergänzend zu diesen Auswahlkriterien ist die Kenntnis bezüglich der in Abbildung 2.9 aufgeführten Zusammensetzungen der Brennstoffe, die für die Brennstoffumsetzung notwendigen und die bei der Umsetzung entstehenden Stoffe, sowie die in den folgenden Tabellen aufgeführten Brennstoff-Merkmale sowie deren Relevanz bzw. Auswirkung beim Einsatz der Brennstoffe wichtig.

	Aggregatzustand		
Brennstoff	gasförmig	flüssig	fest
Hauptbestandteile	H_2 , CO, $C_mH_n(g)$	$C_xH_y(fl)$	$C_{(fe)}$, C_xH_y
unerwünscht	O_2 , H_2S , NH_3	O, N S	O, N $S_{(fe)}$
Unerwünschte Begleitstoffe des Brennstoffs (Ballast)	CO_2 , N_2 , $H_2O(g)$ kleine Anteile SO_2	Asche, $H_2O(fl)$ Vanadium und andere Metalle	Asche, $H_2O(fl)$ (Minerale)
Oxidationsmittel	O_2 , O_2 , Luft N_2 , (A), Begleitstoff $H_2O(g)$		
Verbrennungsgas (Abgas, mit festen Begleitstoffen: Rauchgas)	CO_2 , $H_2O(g)$, N_2 (meist auch O_2)		
unerwünschte Begleitstoffe	SO_2 , NO_x	SO_2 , NO_x , Ruß	SO_2 , NO_x , Ruß Flugasche

ABBILDUNG 2.9: Hauptbestandteile von Brennstoffen und zugehörigen Gasen [G84]

Merkmal	Auswirkung / Relevanz
Elementgehalte	
Kohlenstoff (C)	Heizwert, Luftbedarf, CO_2 -Emissionen
Wasserstoff (H)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
Sauerstoff (O)	Luftbedarf, Heizwert, Korrosion auf Anodenseite
Stickstoff (N)	NO_x -Emission, Heizwert
Schwefel (S)	Heizwert, SO_x -, H_2S -, COS -Emission Korrosion, Katalysatorvergiftung
Chlor (Cl)	Emission, Korrosion
Schwermetalle	Emission, Korrosion, Katalysatorvergiftung
brennstofftechnische Eigenschaften (allgemein)	
gravimetrische Energiedichte (Heizwert / Brennwert)	Betriebstemperatur, Systemauslegung, Leistung
volumetrische Energiedichte	Lagerung, Transport
Dichte	Lagerung, Transport
Wassergehalt	Heizwert, Brennwert, Rauchgasmenge
Zündpunkt	Lagerung, Sicherheit
Molmasse	Lagerung, Transport
Wärmekapazität	Aufheizvorgang
Wärmeleitfähigkeit	Wärmeübertragung
chem. Potential	Reformierung, Verbrennung
Diffusionskoeffizient	Lagerung (bei H_2), Reaktionsverhalten
C/H-Verhältnis	Reformierungsverhalten, Reformierungsmittel, Rußbildungsverhalten
Toxizität (z.B. Gewässerverunreinigung)	Lagerung, Sicherheit
Ausdehnungskoeffizient	Lagerung
theoretisch reversible Zellspannung	Systemwirkungsgrad

TABELLE 2.1: Allgemeine Merkmale zur Charakterisierung von Brennstoffen [Bod63], [Sch03b], [Hen07], [Bec11]

Merkmal	Auswirkung/Relevanz
spezifische Eigenschaften Brenngase	
Explosionsgrenze	Lagerung, Sicherheit
Viskosität	Wärmeübertragung, Druckverlust, Gebläseleistung
Wobbeindex	Systemauslegung, Brennstoffauswahl (gleicher Wobbeindex, gleiche Düse, gleiche Leistung, gleicher Druck, gleiche Temperatur)
spezifische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe	
Schmelzpunkt	Lagerung
Siedepunkt	Lagerung, Sicherheit, Vorwärmung
Verdampfungsenthalpie	Verdampfung
Viskosität	Wärmeübertragung, Druckverlust, Pumpenleistung
Löslichkeit	Lagerung
Aschegehalt	Heizwert, Staubemissionen, Verschmutzung, Verschlackung, Korrosion
Sediment	Heizwert, Staubemissionen, Verschmutzung, Verschlackung
Stock Punkt (Pourpoint)	Lagerung, Pumpfähigkeit
Dampfdruck	Lagerung, Sicherheit
spezifische Eigenschaften fester Brennstoffe	
Aschegehalt	Heizwert, Staubemissionen, Verschmutzung, Verschlackung
flüchtige Bestandteile	Zündung, Abbrandzeiten, Verbrennungsverhalten
Ascheerweichungsverhalten	Schlackebildung, Heizflächenverschmutzung, Verfügbarkeit, Wartungsbedarf
Mahlbarkeit	Mühlenauswahl und -auslegung
Korngrößenverteilung	Verbrennung, Vergasung
Schüttdichte	Lagerung, Transport

TABELLE 2.2: Merkmale zur Charakterisierung von gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffen [Bod63], [Sch03b], [Hen07], [Bec11]

Für einige der aufgeführten Brennstoff-Merkmale und -Eigenschaften wird im Folgenden eine Daten-Übersicht gegeben. Dabei sind für diese Arbeit neben den thermischen vor allem die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von großer Relevanz. Die für die Charakterisierung der Brennstoffkonditionierung wichtigen Reformierungsenthalpien der betrachteten Kohlenwasserstoffe sind im folgenden Abschnitt in Tabelle 2.7 zusammengefasst. Folgende Tabelle 2.3 zeigt hingegen die elektrochemische Potentiale einiger Brennstoffe auf.

Theoretische reversible Zellspannung ($U_{0,rev}$) und maximaler Wirkungsgrad ($\eta_{th} = \Delta G_0 / \Delta H_0$) für verschiedene Brennstoffzellen-Reaktionen bei Standardbedingungen						
Brennstoff	Reaktion	z_e [-]	$-\Delta H_0$ [kJ/mol]	$-\Delta G_0$ [kJ/mol]	$U_{0,rev}$ [V]	η_{th} [%]
Wasserstoff	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O_{(fl)}$	2	286,0	237,3	1,229	82,97
Methan	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(fl)}$	8	890,8	818,4	1,060	91,87
Propan	$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O_{(fl)}$	20	2221,1	2109,3	1,093	94,96
Dekan	$C_{10}H_{22} + 15,5 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 11 H_2O_{(fl)}$	66	6832,9	6590,5	1,102	96,86
Kohlenmonoxid	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$	2	283,1	257,2	1,066	90,86
Kohlenstoff	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$	2	110,6	137,3	0,712	124,18
	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	4	393,7	394,6	1,020	100,22
Methanol	$CH_3OH + 1,5 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(fl)}$	6	726,6	702,5	1,214	96,68
Ammoniak	$NH_3 + 0,75 O_2 \rightarrow 1,5 H_2O_{(fl)} + 0,5 N_2$	3	382,8	338,2	1,170	88,36

TABELLE 2.3: Elektrochemische Potentiale [Sch03a]

Zur Aufführung der wichtigsten thermodynamischen Daten der für die Arbeit relevanten Brennstoffe werden diese zwecks besserer Übersicht nach ihrem Aggregatzustand sortiert.

Gasförmige Brennstoffe kommen vor allem bei stationären Anwendungen wie Kraftwerken und dezentralen Kraft-Wärme-(Kälte)-Kopplungs-Anlagen (KWKK) zum Einsatz. Auf sehr hohe Drücke komprimiert (bis zu

700 bar) oder verflüssigt sind sie auch im mobilen bzw. portablen Bereich bezüglich volumetrischer Speicherdichte konkurrenzfähig (vergl. Abbildung 2.10). Für gasförmige Brennstoffe sprechen vor allem die zumindest in Deutschland sehr gut ausgebaute Verteilungsinfrastruktur sowie der in Bezug auf Brennstoffzellen geringe Umwandlungsaufwand. Die vergleichsweise niedrigen spezifischen CO₂-Emissionen und die wenig aufwendige Gasreinigung machen den Einsatz gasförmiger Brennstoffe ebenfalls sehr attraktiv.

Stoff	Summenformel	M [$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$]	H _o [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	H _u [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	ρ _{i.N.} [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	C/H- Verhältn.
Wasserstoff	H ₂	2,0158	141,800	119,986	0,089	-
Kohlenmonoxid	CO	28,0104	10,103	10,103	1,250	-
Methan	CH ₄	16,0430	55,498	50,015	0,717	0,25
Ethan	C ₂ H ₆	30,0690	51,877	47,489	1,355	0,33
Propan	C ₃ H ₈	44,0960	50,346	46,357	2,010	0,38
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58,1230	49,525	45,742	2,708	0,40
Mischung (Mittelwerte)	Mol-% C H					
Biogas	21,7 - 25,0 50,0 - 70,0	21,6 - 30,0	28,0 - 45,0	20,0 - 30,0	0,79 - 0,83	0,31 - 0,50
Erdgas	20,2 - 21,4 78,6 - 79,8	16,0 - 19,0	47,0 - 55,0	30,0 - 48,0	0,79 - 0,83	0,27 - 0,28
LPG	27,3 - 28,6 71,4 - 27,7	44,0 - 58,0	50,0	46,2	0,58 - 0,59	0,37 - 0,40

TABELLE 2.4: Daten gasförmiger Brennstoffe bei Normzustand (25°C; 1,01325bar) [Bra99], [Bae02], [Cer04]

Flüssige Brennstoffe bestehen neben der einfachen Händelbarkeit bei Transport und Lagerung sowie der gut ausgebauten Logistik vor allem durch ihre hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichte. Sie sind daher prädestiniert für den Einsatz in mobilen oder portablen Systemen. Allerdings ist die Umwandlung und Aufbereitung aufwendiger als bei gasförmigen Brennstoffen und bei der Reformierung besteht eine größere Gefahr der Rußbildung.

Stoff	Summenformel	M [$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$]	H _o [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	H _u [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	ρ _{i.N.} [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	T _{Siede} [°C]	C/H- Verhältn.
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,069	29,96	26,73	0,789	78,29	0,333
Methanol	CH ₃ OH	32,042	22,47	19,72	0,792	64,55	0,25
Mischung (Mittelwerte)	Masse-% C H						
Diesel	84 12,5	200	45	42,6	0,815 - 0,85	170 - 390	0,454
Benzin	85 15	114	46,05	42,70	0,71 - 0,78	30 - 215	0,444

TABELLE 2.5: Daten flüssiger Brennstoffe bei Normzustand (25°C; 1,01325bar) [Bra99], [Bae02], [Cer04]

Feste Brennstoffe sind ebenfalls bezüglich Transport und Lagerung einfach zu handhaben und es existiert eine sehr gut ausgebaute Logistik. Der vergleichsweise hohe Kohlenstoffanteil führt allerdings im Synthesegas zu hohen CO-Anteilen, dessen elektrochemische Umsetzung langsamer abläuft als die von Wasserstoff. Aufgrund der sehr aufwendigen Umwandlung und Reinigung macht der Einsatz fester Brennstoffe nur bei stationären Großanlagen Sinn.

Stoff	Masse-% (i. waf)								H _{o,waf} [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	H _{u,waf} [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	C/H- Verhältn.
	C	H	O	N	S	flüchtige Bestandt.	w	a			-
Kohlenstoff	100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,8	32,8	-
Steinkohle	83	5	9	2	1,0	40,0	0 - 5	2 - 10	34,4	33,2	1,1 - 10
Braunkohle	68	5	26	0,8	0,4	53	50 - 60	4 - 10	26,8	25,6	0,8 - 1,4
Holz	46,6	5,9	44,2	0,5	0,1	84	10 - 60	0,2 - 0,8	20,2	18,8	0,7 - 1,0

TABELLE 2.6: Daten fester Brennstoffe bei Normzustand (25°C; 1,01325bar) [Bra99], [Bae02], [Cer04], [Ben78]

In folgender Abbildung 2.10 wird der Vorteil kohlenwasserstoff-basierter Brennstoffe gegenüber elektrochemischer Energiespeichern in Bezug auf volumetrische und gravimetrische Speicherdichte verdeutlicht.

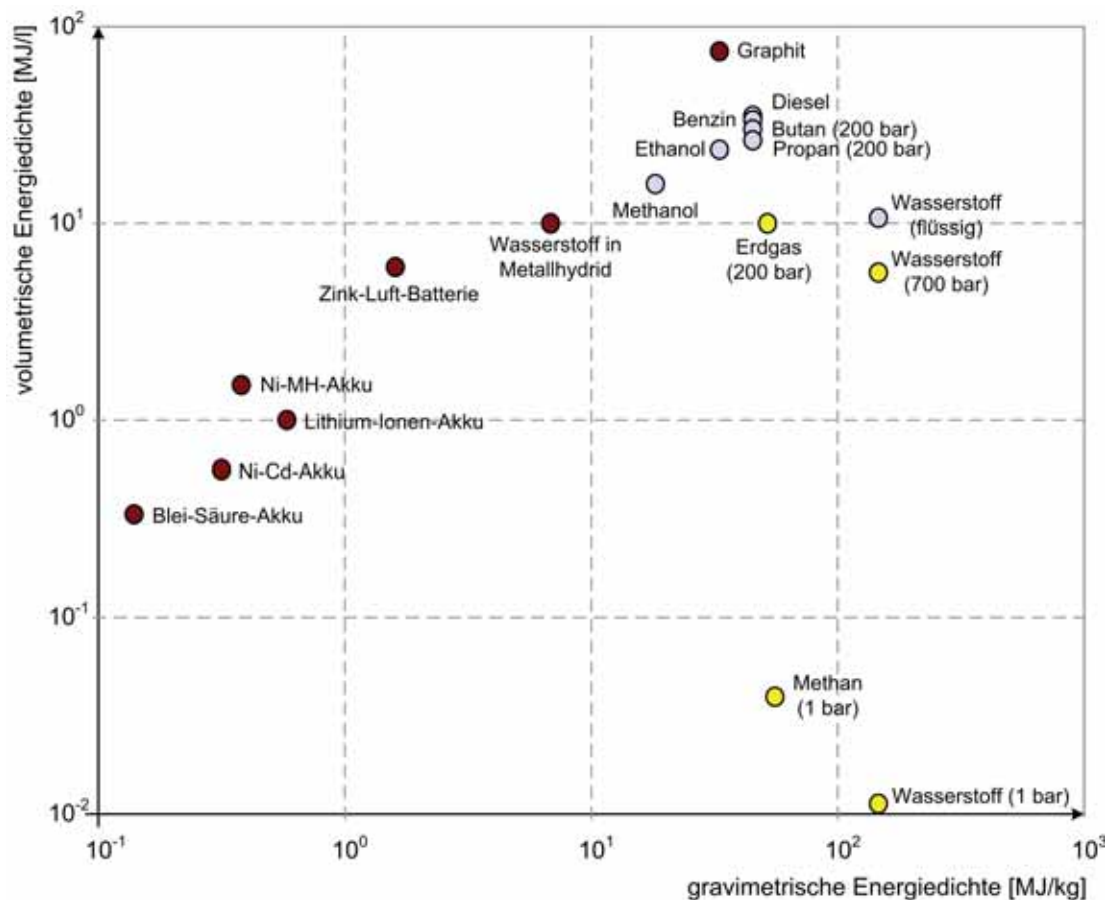


ABBILDUNG 2.10: Spezifische Energiedichte von Brennstoffen und elektrochemischen Energiespeichern (eigene Darstellung unter Verwendung von [L08], [Sch09a], [Kol08])

Grundsätzlich muss bei der Wahl des Brennstoffs auch dessen Umweltauswirkung ganzheitlich betrachtet werden. Dabei müssen folgende Umweltwirkungskategorien berücksichtigt werden [Haa08]:

- Ressourcenverbrauch
- Flächeninanspruchnahme
- Treibhauseffekt
- Ozonabbau in der Stratosphäre
- Sommersmog
- Versauerung (Gewässer, Böden)
- Eutrophierung (Gewässer, Böden)
- Toxizität (Humantoxizität, terrestrische/aquatische Ökotoxizität)

2.3 Motivation, Grundprinzip und Verfahrenskonzept

Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme besitzen das Potential, den Wirkungsgrad bei der Erzeugung elektrischer Energie bei einem breiten Anwendungsspektrum und einem hohen Grad an Brennstoffflexibilität erheblich zu steigern. Prinzipiell sprechen eine Reihe von Faktoren für den Einsatz von Hochtemperatur-Brennstoffzellen [Min95], [Chr10]:

- hoher elektrischer Wirkungsgrad von 45 – 60%
- modularer Aufbau/Skalierbarkeit (positive Eigenschaften auch bei kleinen Leistungen)

- geringe Schadstoffemissionen
- gutes Teillastverhalten
- wartungsarm (von Peripherie abgesehen keine bewegten Teile)
- Brennstoffflexibilität
- Einsatz-/Standortflexibilität
- geräuscharm
- Zuverlässigkeit
- absehbare niedrige spezifische Kosten (u.a. kein Platin nötig)
- gute Eignung für Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung (KWKK/Trigeneration)
- hochwertige Abwärme aufgrund der hohen Abgastemperatur
- weiter Betriebstemperaturbereich von 500 – 1000°C je nach Materialien und Design

Demgegenüber ergeben sich aufgrund der komplexen Kopplung der Einflussfaktoren bei der praktischen Umsetzung von Brennstoffzellensystemen mit integrierter oder vorgeschalteter Brennstoffbereitstellung eine Vielzahl von Problemen und Herausforderungen, von denen im Folgenden die wichtigsten aufgeführt werden [MHDR03], [HMR06], [HK10]:

- Wärmespannungen im Stack bzw. im Reformier aufgrund hoher Temperaturgradienten, z.B. durch extrem schnell ablaufende Reformierungsreaktionen / Verlustwärme
- Ungleichmäßige Verteilung der reaktiven Gase in der Stack-Struktur und dadurch unter Umständen Ausbildung von Hotspots
- Unter anderem durch Wärmespannungen bedingte Schwierigkeiten bei der Abdichtung der einzelnen Stack-Platten
- Wärmeauskopplung aus der Brennstoffzelle und Wärmeeinkopplung in den Reformier (thermische Verschaltung)
- Komplexes Systemverhalten, vor allem bei instationären Vorgängen, wie Anfahren oder Laständerungen
- Vergiftung bzw. Degeneration der Katalysatoren, z.B. durch Schwefelverbindungen im Brennstoff oder durch Rußbildung bei der Reformierung bei thermodynamisch dafür ungünstigen Randbedingungen
- Oxidation der Nickelanoden am Austritt bei hohen Brenngasnutzungsgraden
- Allgemeine Alterung/Degeneration der katalytisch aktiven Materialien in Reformier und Brennstoffzelle
- vergleichsweise lange Start- bzw. Aufheizzeiten
- Optimierung der Peripherie, unter anderem in Bezug auf Bauvolumen und Leistungsaufnahme
- Integration in das mit Energie zu versorgende System (z.B. SOFC-APU bei Kraftfahrzeugen)
- mechanische Stabilität besonders beim mobilen Einsatz
- noch zu geringe Leistungsdichten
- Kostenreduzierung bei den Komponenten und Fertigungsprozessen/nach zu hohe spezifische Kosten im Vergleich zu Konkurrenztechnologien
- für die Herstellung werden seltene/immer knapper werdende Rohstoffe benötigt

Als Brennstoffe für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systeme kommen theoretisch alle entsprechend aufbereiteten Kohlenwasserstoffverbindungen (vergl. Kapitel 2.2) in Frage. Diese müssen hierfür allerdings in die in Hochtemperaturbrennstoffzellen elektrochemisch umsetzbaren Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt werden. Die Vergasung bzw. Reformierung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise mittels Wasserdampf, läuft endotherm ab, das heißt für die Brennstoffaufbereitung bzw. Umwandlung muss zusätzlich Energie aufgewendet werden. Bei gängigen Verfahren für die Vergasung bzw. Reformierung von Brennstoffen (autotherme Reformierung (ATR); partielle Oxidation (POx)) (vergl. Kapitel 3) zur Generierung eines in SOFC elektrochemisch umsetzbaren Synthesegases sind die Gaserzeugungs- bzw. Umwandlungseinheit des Brennstoffzellensystems räumlich getrennt. Es besteht somit zwischen den Komponenten kein direkter Wärme- und Stoffaustausch. Die für die endotherme Reformierung benötigte Energie wird dabei entweder durch die Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffes oder durch die Nutzung der thermischen Energie des nachverbrannten Abgases der Hochtemperaturbrennstoffzelle bereitgestellt. Vor allem die erste Variante führt häufig zu einer erheblichen Verschlechterung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades von Brennstoffzellensystemen.

2.3 Motivation, Grundprinzip und Verfahrenskonzept

Diese Wirkungsgradverschlechterung kann verhindert werden, indem die bei der elektrochemischen Umsetzung der Brenngase in der SOFC entstehende Abwärme sowie die entstehenden Anodenabgase direkt für die endotherme Reformierung bzw. Vergasung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe verwendet werden. In Bezug auf die Kopplung zwischen SOFC und einer allothermen Reformierung bzw. Vergasung und optionaler CO₂-Abscheidung bietet eine SOFC folgende Vorteile:

- Eine SOFC weist hohe elektrische Wirkungsgrade von ca. 50% auf.
- Die Abwärme fällt auf einem hohen Temperaturniveau von 500 – 1000°C an, so dass sie für eine allotherme Reformierung/Vergasung genutzt werden kann bzw. noch ein für die Wärmeübertragung ausreichend großer Unterschied in den Betriebstemperaturen vorliegt.
- Kohlenmonoxid (CO), welches bei Reformierungs- und Vergasungsreaktionen mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen in größeren Mengen anfällt, wird elektrochemisch umgesetzt.
- Methan und höhere Kohlenwasserstoffe können in einem gewissen Umfang auch direkt an der Anode der SOFC reformiert werden.
- Ein Teil des entstehenden Anodenabgases kann als Reformierungsmittel rezirkuliert werden.
- SOFC-Membran leitet Sauerstoff-Ionen. Dadurch intrinsische Luftzerlegung; CO₂- Abscheidung allein durch Kondensation des Wasserdampfes des Anodenabgases möglich.

Die Motivation für die Realisierung von kombinierten Kreisläufen mit Hochtemperaturbrennstoffzellen und allothermer Reformierung bzw. Vergasung mit optionaler CO₂-Abscheidung lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Erzielung hoher Systemwirkungsgrade durch Nutzung der Abwärme der SOFC für allotherme Reformierung/Vergasung (Prinzip der chemischen Wärmepumpe)
- Brennstoffflexibilität (theoretisch Einsatz aller entsprechend aufbereiteter Kohlenwasserstoffe)
- Versorgungssicherheit durch den Einsatz biogener Rohstoffe und die langfristige Verfügbarkeit der Kohlereserven
- Im Vergleich zu anderen Kraftwerksprozessen CO₂-Einsparungen durch hohen Wirkungsgrad
- Vereinfachte CO₂-Abscheidung prozessbedingt möglich
- Neutrale CO₂-Bilanz bei Einsatz biogener Brennstoffe und Reduzierung des atmosphärischen CO₂-Gehaltes bei zusätzlicher CO₂-Abscheidung
- Sehr gute Eignung für Grundlastversorgung aber auch gutes Teillastverhalten von SOFC und damit gut anpassbarer Output an Bedarf
- Flexible Anwendbarkeit/Vielzahl von Einsatzbereichen (stationär, mobil, portabel)/(zentral, dezentral)
- Aufgrund der hohen Wirkungsgrade auch bei CO₂-Abscheidung sehr gut geeignet als Bindeglied für zukünftige kombinierte regenerativ-basierte Gas-/Stromnetze (vergl. Kapitel 7)

Die Verschaltung von Brenngaserzeugung durch POx und ATR mit durch hohen Luftüberschuss gekühlten Stacks sowie der Nachverbrennung der Abgase resultiert nicht in thermisch und stofflich hochintegrierten SOFC-Systemen. Am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWBT) der Technischen Universität Braunschweig wird daher ein innovatives, planares, baulich hoch integriertes SOFC-Stack- und System-Design entwickelt, welches Reformierungsreaktor und SOFC in einer Komponente vereint und dadurch eine direkte thermische und stoffliche Kopplung ermöglicht. Basierend auf dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe [KR68] [Hah94] wird ein Großteil der durch elektrische und elektrochemische Verlustmechanismen bei der Umsetzung von H₂ und CO entstehenden Abwärme der SOFC sowie ein Teil des wasserdampfreichen Anodenabgases in den endothermen Reformierungsreaktor zurückgeführt. Die Abwärme wird somit im Reformierungsreaktor teilweise in chemische Energie umgewandelt. Das erzeugte Synthesegas besitzt dann verglichen mit dem in das SOFC-System eintretenden Brennstoff einen höheren unteren Heizwert, wodurch sich elektrische Systemwirkungsgrade ergeben, die über denen der SOFC liegen. In Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes lassen sich bei einem elektrischen SOFC-Wirkungsgrad von ca. 50% Systemwirkungsgrade von bis zu 70% erzielen. Abbildung 2.11 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

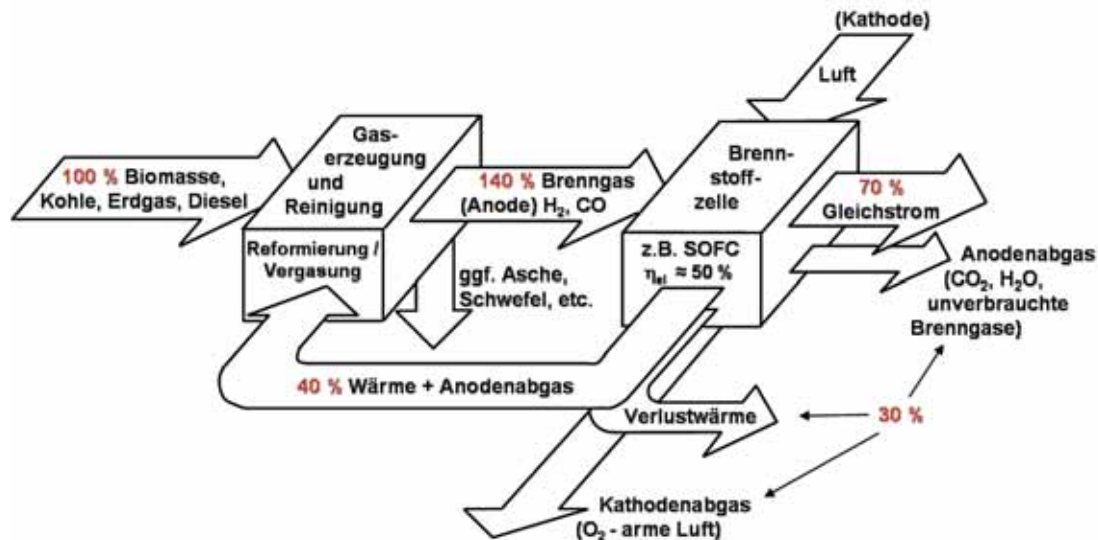


ABBILDUNG 2.11: Chemische Wärmepumpe bestehend aus SOFC und Reformer (eigene Darstellung aufbauend auf [Hah94])

Wird der Heizwert des in den Reformer eintretenden Brennstoffs, z.B. Erdgas, mit 100% angegeben und 40% der Energie, die der SOFC zur Verfügung steht, als Abwärme in den Reformer/Vergaser zurückgeführt, so besitzt das im Reformer erzeugte Produktgas idealerweise einen Energiegehalt von 140%, bezogen auf den Heizwert des eintretenden Brennstoffs. Da die Hochtemperaturbrennstoffzelle einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 50% besitzt, wird gut die Hälfte der im Produktgas enthaltenen chemischen Energie in der SOFC in elektrische Energie umgewandelt. Unter Annahme einer vollständigen Brenngasumsetzung in der SOFC, wird die andere Hälfte als Wärme teilweise zum Reformer zurückgeführt (40%) und der Rest verlässt das System über die Oberfläche und mit den Abgasen als Abwärme (30%), die aufgrund des hohen Temperaturniveaus bei Bedarf noch energetisch genutzt werden kann. Die Gesamtanlage hat damit im Idealfall, bezogen auf den Heizwert des eintretenden Brennstoffs und unter Vernachlässigung diverser Verluste einen elektrischen Gesamtwirkungsgrad von 70%.

Im Folgenden wird das Prinzip der chemischen Wärmepumpe anhand der Umsetzung eines Mols Methan verdeutlicht. Die dem System zugeführte Leistung beträgt aufgrund des Heizwertes eines Mols CH_4 :

$$\dot{H}^e = \dot{n}_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{CH}_4}^u = 1 \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4}}{\text{s}} \cdot 800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{CH}_4}} \approx 800 \text{ kW} \quad (2.55)$$

Der für die Reformierung benötigte Wärmestrom berechnet sich unter Verwendung von $\Delta H_{\text{ref}}^{\text{CH}_4}$ (vergl. Tabelle 2.7) zu:

$$\dot{Q}^{\text{ref}} = \dot{n}_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_{\text{CH}_4}^{\text{ref}} = 1 \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4}}{\text{s}} \cdot 206 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{CH}_4}} \approx 200 \text{ kW} \quad (2.56)$$

Die in der SOFC generierte elektrische Leistung beträgt bei angenommenem vollständigem Umsatz des im Reformer erzeugten Synthesegases:

$$\Delta \dot{H}^u = \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot \Delta H_{\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} \cdot \Delta H_{\text{CO}} = 3 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{s}} \cdot 242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2}} + 1 \frac{\text{mol}_{\text{CO}}}{\text{s}} \cdot 283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{CO}}} \approx 1000 \text{ kW} \quad (2.57)$$

Mit einem angenommenen elektrischen Wirkungsgrad von 50% gilt für die elektrische Leistungsabgabe der SOFC:

$$P_{\text{el}} = \eta_{\text{SOFC,el}} \cdot \Delta \dot{H}^u = 0,5 \cdot 1000 \text{ kW} \approx 500 \text{ kW} \quad (2.58)$$

Mit diesen in Abbildung 2.12 zusammengefassten Werten ergibt sich bezogen auf den unteren Heizwert des in das System eintretenden Brennstoffs ein theoretischer elektrischer Systemwirkungsgrad von 62,8%. Die durch das Prinzip der chemischen Wärmepumpe erzielbare Systemwirkungsgradsteigerung hängt stark

2.3 Motivation, Grundprinzip und Verfahrenskonzept

davon ab, wie hoch der Anteil der in der SOFC entstehenden Abwärme ist, der in die endotherme Reformierung bzw. Vergasung eingekoppelt werden kann. Dieser Anteil wird in Abhängigkeit von eingesetztem Brennstoff, Reformierungsmittel und Reaktionsbedingungen durch die benötigte Reaktionsenthalpie quantifiziert. Je höher die Reaktionsenthalpie des reagierenden Gemisches, umso höher ist die potentiell einzukoppelnde Abwärme und der Systemwirkungsgrad. In Tabelle 2.7 sind die spezifischen Reaktionsenthalpien verschiedener für SOFC-Systeme relevanter Vergasungs- und Reformierungsreaktionen aufgeführt.

Reaktion	$\Delta^R H(25^\circ\text{C}; 1,01325\text{ bar})$	$\Delta^R H(800^\circ\text{C}; 1,01325\text{ bar})$
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$131,29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$135,866 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	$172,439 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$169,900 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{3}{2}\text{CO}$	$151,87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$152,883 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$206,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$225,466 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$247,039 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$259,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$346,433 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$377,494 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2 + 3\text{CO}$	$498,552 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$538,582 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{H}_2 + 4\text{CO}$	$660,153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$707,631 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 17\text{H}_2 + 8\text{CO}$	$1300,586 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$1343,933 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$-41,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$-241,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$-283,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	

TABELLE 2.7: Vergasungs- und Reformierungsreaktionen sowie SOFC-Reaktionen mit entsprechenden Reaktionsenthalpien [Bae02], [GM94]

Als erste Abschätzung für das Potential der für SOFC-Systeme relevanten Brennstoffe sind aufbauend auf Tabelle 2.7 in den folgenden Abbildungen 2.12, 2.13 und 2.14 die theoretisch, unter Idealbedingungen durch SOFC-Abwärmeeinkopplung in die Vergasung/Reformierung maximal erreichbaren elektrischen Systemwirkungsgrade dargestellt. Dabei gelten folgende Annahmen und Randbedingungen:

- Standardzustand ($25^\circ\text{C}; 1,01325\text{ bar}$)
- $\dot{n}_B = 1\text{ mol/s}$
- $\eta_{el,SOFC} = 0,5$
- isotherme Prozessführung
- Bilanzierung nur von chemischen Energiegehalten

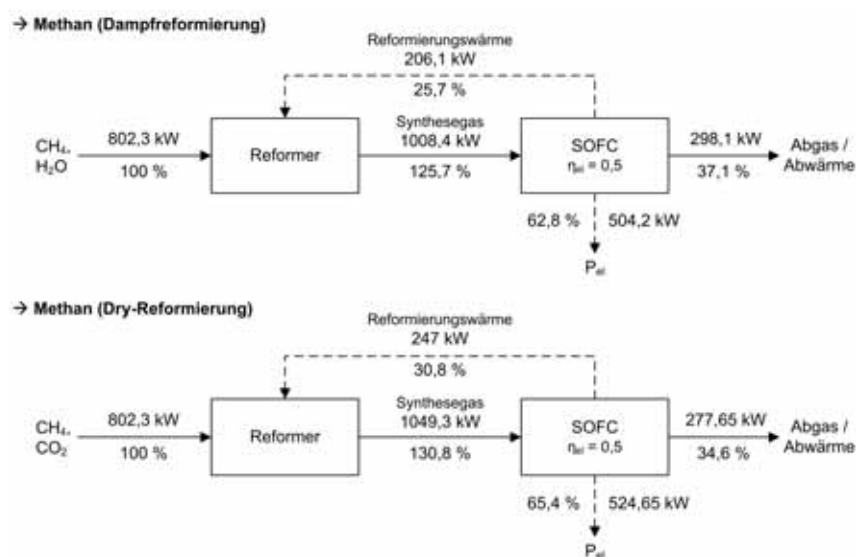


ABBILDUNG 2.12: Ideale chemische Wärmepumpe für Methanreformierung

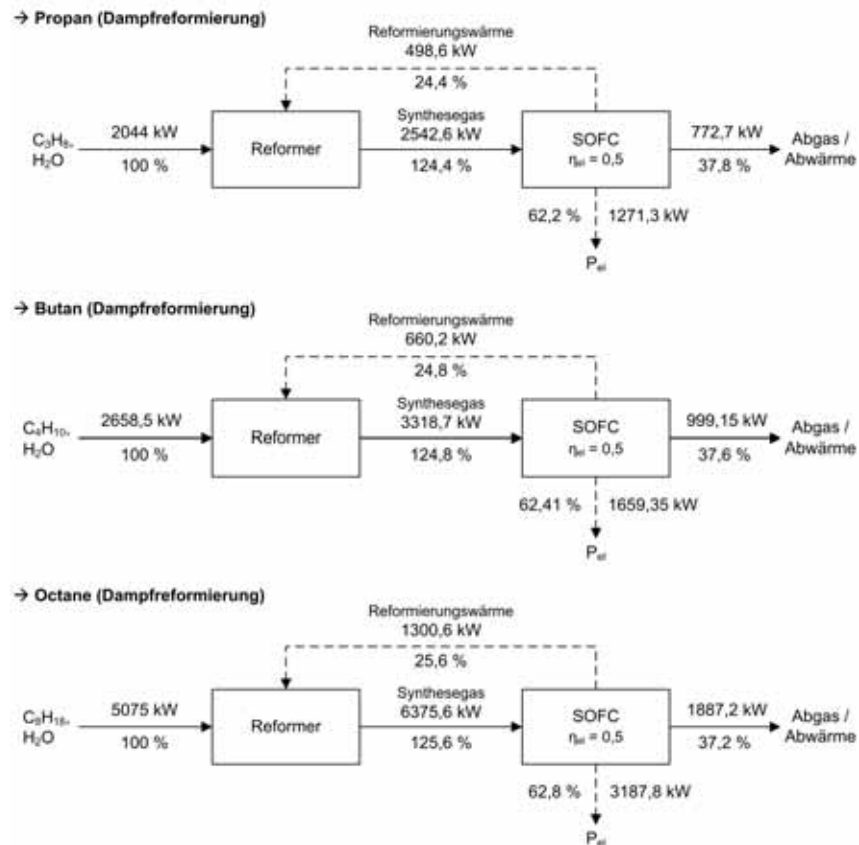


ABBILDUNG 2.13: Ideale chemische Wärmepumpe für Propan-, Butan- und Octane-Reformierung

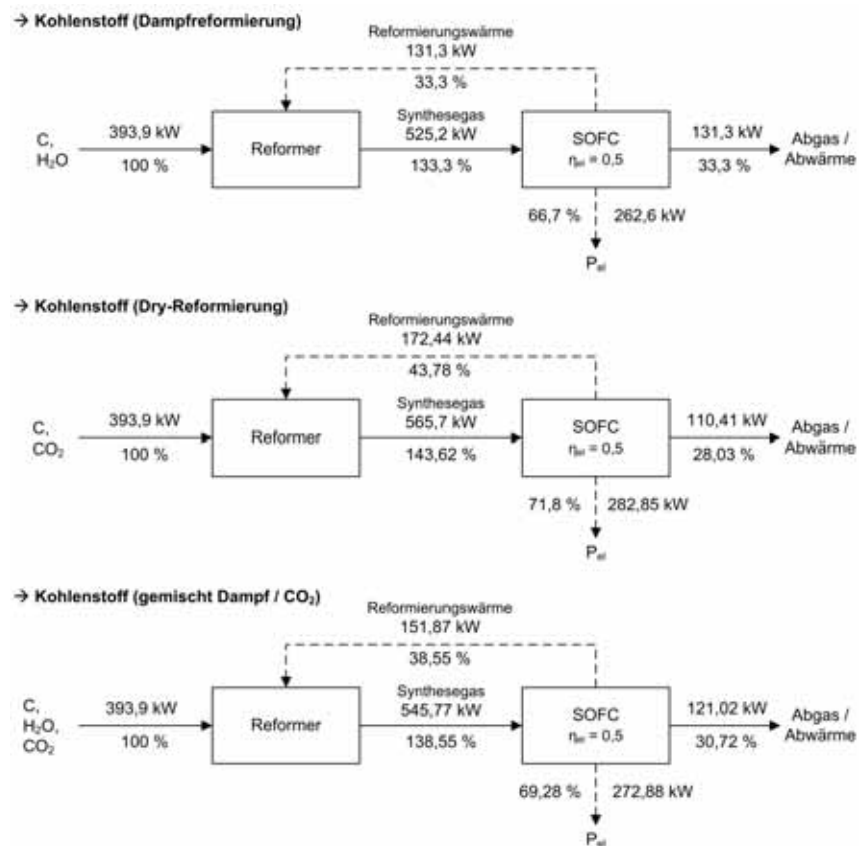


ABBILDUNG 2.14: Ideale chemische Wärmepumpe für Kohlenstoff-Reformierung

Zusätzlich bieten entsprechend aufgebaute, mit Kohlenwasserstoffen betriebene SOFC-Systeme die Möglichkeit einer nahezu wirkungsgradneutralen intrinsischen CO_2 -Abscheidung. Aufgrund der Eigenschaft des Elektrolyten nur für Sauerstoffionen leitfähig zu sein, stellt die SOFC eine Luftzerlegungsanlage mit Produktion elektrischer Energie dar („SOFC-Stromerzeugung durch Luftzerlegung“). Bei hohen Brenngasnutzungsgraden kann aufgrund der in der SOFC getrennt vorliegenden Prozessströme Luft (Kathodenseite) und Brenngas (Anodenseite) bei Verzicht auf eine Nachverbrennung durch einfaches Auskondensieren des Wasserdampfes aus dem Anodenabgas der SOFC eine CO_2 -Abscheidung realisiert werden. Problematisch ist dabei allerdings, dass das Brenngas in einem SOFC-Stack nicht vollständig umgesetzt werden kann. Ein Lösungsansatz besteht in der Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades des SOFC-Stacks z.B. durch Kaskadierung (serielle Verschaltung mehrerer SOFC-Zellen). Durch die Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades auf über 90% kommt es aber zu einer deutlichen Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Brennstoffzellen-Fläche und damit zu höheren Kosten pro kW sowie teilweise zu einer Anodenoxidation, d.h. zu einer schnelleren Degradierung. Diese Probleme können vermindert bzw. umgangen werden, in dem der SOFC-Stack mit Brenngasnutzungsgraden unterhalb von ca. 90% betrieben wird und die im SOFC-Stack elektrochemisch nicht umgesetzten Brenngase im Anodenabgas nach dem SOFC-Stack abgeschieden und zusammen mit dem frischen Brenngas dem SOFC-Stack erneut zugeführt werden. Das das SOFC-System verlassende Anodenabgas besteht dann fast ausschließlich aus Wasserdampf und Kohlendioxid, das nach Auskondensation des Wasserdampfes allein übrig bleibt. Die Abtrennung der ungenutzten Brenngase, vor allem H_2 und CO , aus dem Anodenabgas nach dem SOFC-Stack erfolgt in einem kombinierten Wärme- und Stoffübertrager, der Wärme und Wasserstoff vom Anodenabgasstrom über eine für Wasserstoff permeable Membran/Wand an das frische Brenngas (z.B. Methan oder Propan) überträgt. Gleichzeitig läuft in diesem Wärme- und Stoffübertrager eine Shiftreaktion ab, wodurch aus CO und Wasserdampf das diffundierende H_2 und das nicht diffundierende CO_2 entstehen.

Zusammenfassend kommen als Grundlage für die Entwicklung eines neuen innovativen SOFC-Stack- und System-Designs mit hohen elektrischen Wirkungsgraden folgende grundsätzliche Möglichkeiten in Frage, die den Wirkungsgrad sowie die Leistungsdichte von Brennstoffzellensystemen und insbesondere der Brennstoffzelle selbst erhöhen (Auswahl):

- Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades (Stromstärkewirkungsgrad)
- Erhöhung des Spannungswirkungsgrades durch Kaskadierung/serieller Verschaltung mehrerer Zellen und damit Verzicht auf Bipolarplatten
- Absenkung des Luftüberschusses auf thermodynamisch optimale Werte zwischen 2 und 3 (Reduzierung der Gebläseleistung) [Win02]
- Verringerung der ohmschen Widerstände der MEA z.B. durch sehr dünne Elektrolytschicht
- Verringerung der ohmschen Widerstände der elektrischen Verschaltung des Stacks
- Keine Teilverbrennung von Brennstoff für die endotherme Reformierung
- Nutzung der SOFC-Abwärme im System für die endotherme Reformierung (Prinzip der chemischen Wärmepumpe) und dadurch Kühlung der SOFC statt hoher Luftüberschuss
- Partielle Rezirkulation des Anodenabgases als Reformierungsmittel (Nutzung der enthaltenden Abwärme, der unverbrannten Brennstoffe und des Wasserdampfes und CO_2 als Reformierungsmittel)
- Partielle Rezirkulation des im Anodenabgas enthaltenen Wasserdampfes als Reformierungsmittel durch Kondensation und anschließende Verdampfung
- Verwendung von Brennstoffen bzw. Kohlenwasserstoffen mit hohem Wasserstoffanteil (elektrochemischer Wasserstoffumsatzgrad bis zu drei Mal höher als der von Kohlenmonoxid)
- Gestaltung/Auslegung/Betrieb des Brennstoffaufbereitungssystems/Reformers/Vergasers in der Art, dass ein möglichst wasserstoffreiches Synthesegas entsteht (in-situ- CO_2 -Abscheidung bei Vergasung/Reformierung, NT-Shift)
- Verwendung von CO_2 oder CO_2 -haltigen Gasen als Reformierungsmittel
- partielle Rückführung von brennbaren Bestandteilen (vor allem Wasserstoff) des Anodenabgases (z.B. mittels H_2 -Abscheidemembran im Anodenabgas)
- Erhöhung des Betriebsdrucks des Brennstoffzellensystems (Steigerung des Spannungswirkungsgrades durch Erhöhung der an der Reaktion beteiligten Stoffe und zusätzlich Möglichkeit der Nutzung der SOFC-Abwärme für den Betrieb einer Gasturbine)
- Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks durch Sauerstoffanreicherung/Stickstoffabreicherung auf der Kathodenseite

- Nutzung der Abwärme der SOFC für weitere Kraftprozesse oder Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung auf hohem Temperaturniveau (nur Steigerung des thermischen Wirkungsgrads)
- ggf. Nutzung des Überdrucks/Vordrucks des gasförmigen Brennstoffes (z.B. Propanflasche) zum Betrieb eines Injektors zur partiellen Anodenabgasrezirkulation (keine Hochtemperaturgebläse notwendig) bzw. zur Überwindung der Druckverluste im System
- Optimierung der Geometrie/Verschaltung/Kompaktheit der Komponenten zur Reduzierung der Druckverluste (Einsparung Gebläseleistung)
- Einsatz von Mikrostrukturen (Mikrokanäle sowie entsprechendes Manifolding), um eine möglichst große aktive Fläche in einem kleinen Volumen unterzubringen
- bei CO_2 -Abscheidung: vereinfachte CO_2 -Abscheidung ohne zusätzlichen Energieaufwand durch Verzicht auf Zusammenführung und Nachverbrennung von Anoden- und Kathodenabgas sowie Kondensation des Wasserdampfs aus dem Anodenabgas, welches aufgrund Kaskadierung und/oder zusätzlicher Abscheidung kaum noch brennbare Bestandteile enthält

Die grundsätzliche Motivation für die Entwicklung des in dieser Arbeit vorgestellten neuen SOFC-Stack und System-Designs/Konzepts kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades des Stacks und des Systems
- Erhöhung der volumetrischen und gravimetrischen Leistungsdichte des Stacks und des Systems
- Realisierung von möglichst einfachen und kompakten System-Konzepten
- Optionale CO_2 -Abscheidung ohne/mit nur geringen Wirkungsgradeinbußen
- potentielle Verbesserung des Betriebsverhaltens (Anfahrzeit, Lastwechsel, etc.)

In Abbildung 2.15 sind die grundlegenden Prinzipien des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten und untersuchten SOFC-Stack- und System-Konzepts verdeutlicht:

- Betrieb mit Kohlenwasserstoffen
- allotherme Dampfreformierung des eingesetzten Brennstoffes unter Verwendung der Abwärme der SOFC und damit deren Kühlung (thermische Kopplung von Reformer und SOFC)
- Teilrezirkuliertes Anodenabgas als Reformierungsmittel
- planares, kaskadiertes Stack-Design mit hohen Brenngas-Umsatzgraden
- Umwandlung, Abscheidung und Rückführung der nicht umgesetzten Brenngase mittels eines Wassergas-Shift-Membranreaktors
- Nutzung der Abgasabwärme zur Vorwärmung der Frischgase auf Reaktionstemperaturniveau
- Abkühlung des verbleibenden Anodenabgases bis zur nahezu vollständigen Kondensation des Wasserdampf zur Gewinnung von nahezu reinem CO_2 als verbleibendes Anodenabgas

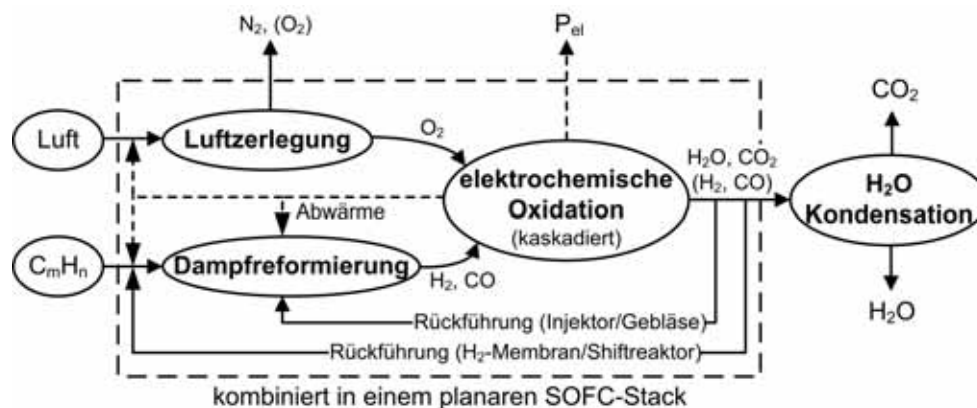


ABBILDUNG 2.15: Prinzip des entwickelten Stack-Konzepts

Für die direkte thermische und ggf. stoffliche Kopplung zwischen SOFC und Reformierungsreaktor kommen folgende Konzepte in Frage (vergl. Abbildung 3.10) [HMR06]:

- indirekte Reformierung (IR) (Wärmeübertragung mittels Wärmeverschiebesystem)

- indirekte interne Reformierung (IIR) (Reformer hat direkten thermischen Kontakt zum Stack)
- direkte interne Reformierung (DIR) (Reformierung direkt auf der Anode)

Der Aufbau der thermischen Kopplung zwischen SOFC und Reformierungsreaktor sowie der seriellen elektrischen Verschaltung der Einzelzellen ist schematisch in Abbildung 2.16 dargestellt. Die Grundidee besteht darin, die in der SOFC entstehende Abwärme entweder abschnittsweise oder im Optimalfall kontinuierlich an den allothermen Reformierungsreaktor zu übertragen und die SOFC dadurch anstelle eines hohen Luftüberschusses zu kühlen. Bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Brennstoff, ist bei sogenannten niedrigen Kohlenwasserstoffen (allen voran Methan) eine direkte Reformierung auf der Anode möglich (DIR), bei höheren Kohlenwasserstoffen (z.B. Propan) bietet sich eine baulich in den Stack integrierte indirekte Reformierung an (IIR) und bei festen Kohlenwasserstoffen (z.B. Kohle) muss auf ein in SOFC und Vergasungsreaktor integriertes Wärmeverschiebesystem zurückgegriffen werden (IR). Dabei strömt ein inertes Wärmeübertragungsmedium (Gase (He , CO_2), Wasserdampf, flüssige Salze, etc.) welches durch Pumpen/Gebläse oder nach dem Prinzip des Wärmerohres gefördert wird durch in den Stack und den Vergasungsreaktor integrierte Wärmeübertrager. Bei den indirekten Verfahren muss für die Wärmeübertragung ein ausreichendes Temperaturgefälle zwischen den beiden Reaktoren vorliegen. Da die Reaktortemperatur der allothermen Reformierung bzw. Vergasung bei $700 - 800^\circ C$ liegt, muss die SOFC bei über $800^\circ C$ betrieben werden. Als weitere Wärmesenken kommen, neben den nicht vermeidbaren Wärmeverlusten, Verdampfer (bei Verwendung von Wasserdampf als Reformierungsmittel oder beim Einsatz flüssiger Brennstoffe) oder externe Wärmesenken (z.B. Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung-Anlagen) in Frage [Win02].

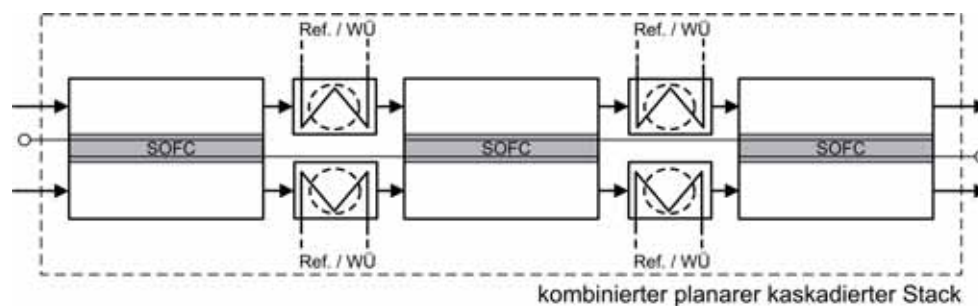


ABBILDUNG 2.16: Prinzip der integrierten Stack-Kühlung

Die in den Stack integrierte, interne Reformierung bietet gegenüber den baulich vom Brennstoffzellen-Stack getrennten Varianten folgende Vorteile [Sch03b]:

- vereinfachter Systemaufbau durch Wegfall eines zusätzlichen Reformierungsreaktors
- direkte Nutzung der SOFC-Abwärme für die endotherme Reformierung
- dadurch verringerter Bedarf an Kühlluft
- vollständige Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in ein wasserstoff-reiches Synthesegas aufgrund der durch elektrochemischen Wasserstoffumsatz bedingten Verschiebung des Reformierungsgleichgewichtes zur Wasserstoffseite

Für den Einsatz von teilrezirkuliertem Anodenabgas als Reformierungsmittel spricht [Lin]:

- erhöhte Synthesegasproduktion pro Mol zugeführten Brennstoffs im Vergleich z.B. zu POX
- Nutzung der Abgasabwärme für endotherme Reformierung
- höherer Brenngaspartialdruck in SOFC
- Temperaturvergleichmäßigung und dadurch Vermeidung von Hot-Spots
- kompaktes System-Design

Ein den oben aufgeführten Anforderungen entsprechendes SOFC-System für gasförmige und flüssige Brennstoffe ist in Abbildung 2.17 skizziert. Alle eintretenden Stoffströme werden auf Reaktionstemperaturniveau aufgeheizt und später durch Vorwärmung der Frischgase im Idealfall wieder auf nahezu Umgebungstemperatur abgekühlt. Die in der SOFC entstehende Abwärme wird im Idealfall nahezu vollständig für die endothermen Vergasungs- und Reformierungsreaktionen genutzt. Als Reformierungsmittel kommt mittels Gebläse oder Injektor teilrezirkuliertes Anodenabgas zum Einsatz. Die nicht umgesetzten Brenngase werden mittels eines kombinierten Shift-Membranreaktors in das frisch zugeführte Brenngas abgeschieden und anschließend

das verbleibende Anodenabgas unter den Taupunkt des enthaltenen Wasserdampfs gekühlt, um nahezu reines CO_2 als Restanodenabgas zu erhalten.

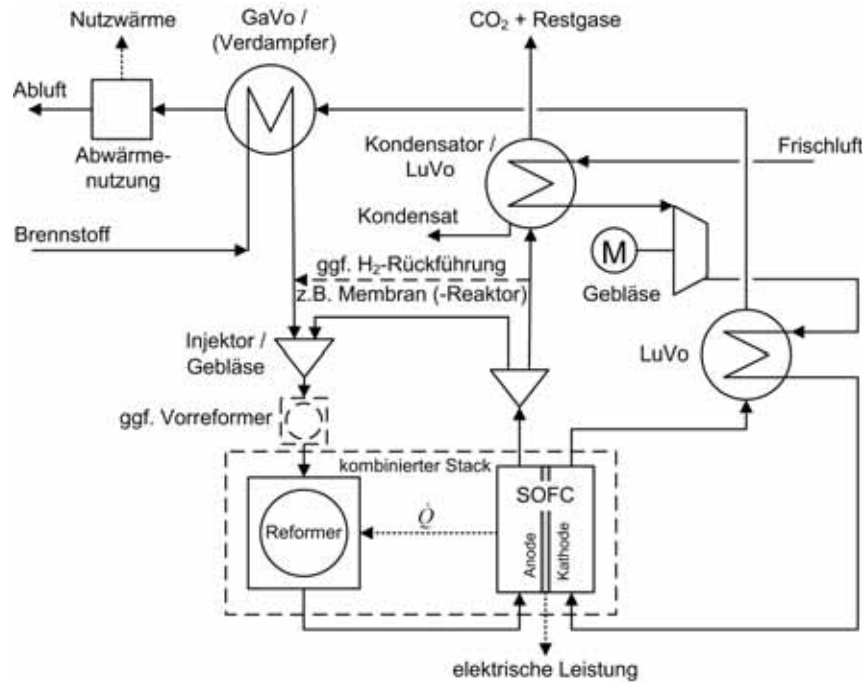


ABBILDUNG 2.17: Schematische Darstellung des SOFC-Systems mit CO_2 -Abscheidung für gasförmige und flüssige Brennstoffe

Das System für feste Brennstoffe in Abbildung 2.18 unterscheidet sich von dem für gasförmige und flüssige Brennstoffe im Wesentlichen durch die Brennstoff- und Synthesegasaufbereitung und das bereits erwähnte Wärmeverschiebesystem.

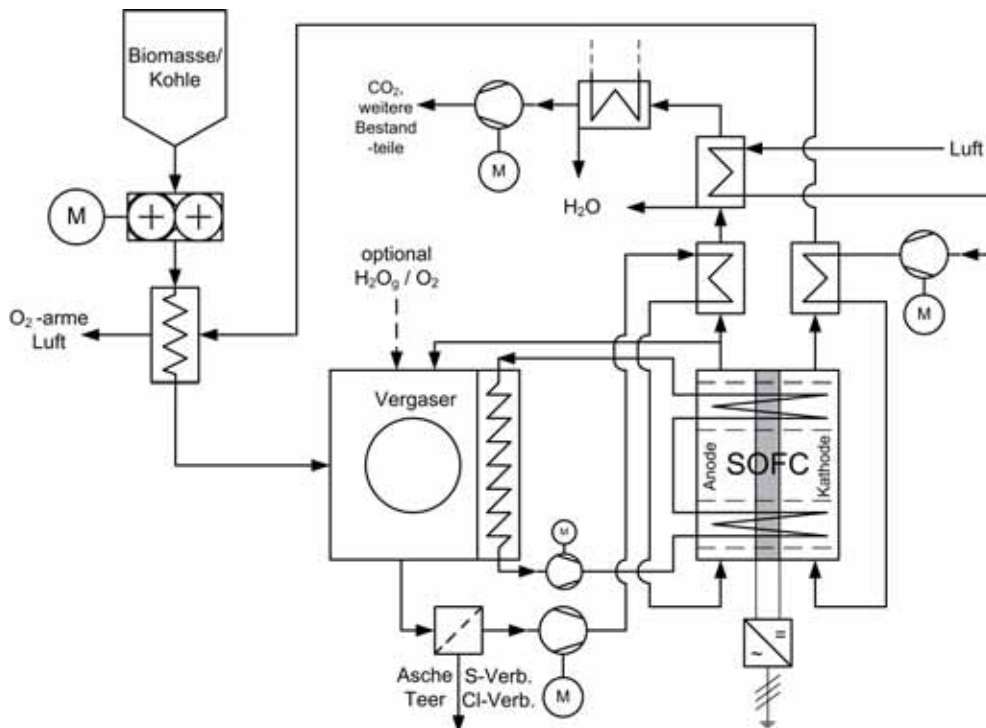


ABBILDUNG 2.18: Kaskadiertes SOFC-System mit allothermen Vergaser, CO_2 -Abscheidung und Anodenabgasrecycling (aufbauend auf [Lei06])

Trotz des hohen elektrischen SOFC- und Systemwirkungsgrad, der im System vorhandenen Wärmesenken, wie endotherme Reformierung und Gasvorwärmung, sowie der unvermeidbaren Wärmeverluste an die Umgebung, verlassen die Abgas- bzw. Abluftströme das SOFC-System je nach Systemauslegung mit einer relativ hohen Temperatur. Für die weitere energetische Nutzung der Abgasabwärme kommen beispielsweise folgende Möglichkeiten in Frage:

- Dampfturbinenprozesse (Rankine Cycle (RC)/Organic Rankine Cycle (ORC))
- (Mikro-) Gasturbinenprozesse
- Stirling-Motoren
- Heizungsanlagen/Kälteanlagen
- Bereitstellung von Prozesswärme (z.B. für chemische Prozesse)

Die Auslegung des SOFC-Systems sollte prinzipiell immer so erfolgen, dass die Brennstoffzelle aufgrund des hohen elektrischen Wirkungsgrads den bezüglich des Systemwirkungsgrad optimalen, maximal möglichen Anteil der zugeführten chemischen Energie in elektrische umsetzt. Eine Verringerung des Brennstoffumsatzgrades der SOFC mit anschließender Nachverbrennung und Nutzung der Ab- und Verbrennungswärme beispielsweise für einen Gasturbinenprozess ist aus thermodynamischer Sicht aufgrund des wesentlich schlechteren Gasturbinenprozesswirkungsgrads nicht sinnvoll. Der Einsatz von Gasturbinen in Verbindung mit SOFC-Systemen kann durchaus lohnenswert sein, da der elektrische SOFC-Wirkungsgrad mit zunehmendem Betriebsdruck steigt.

3 Stand der Technik und Forschung

Um das in der vorliegenden Arbeit entwickelte und untersuchte Konzept einordnen und später bewerten zu können, sowie als Grundlage für den in Kapitel 4 beschriebenen methodischen Konstruktionsprozess, wird im Folgenden ein Überblick über den Stand der Technik und Forschung gegeben.

3.1 Brennstoffaufbereitung

Wie bereits in Kapitel 2 dargelegt, existieren eine Vielzahl von technischen Möglichkeiten ein für Brennstoffzellen nutzbares wasserstoffreiches Brenngas zu erzeugen (vergleiche Abbildung 2.8. Zwischen dem Primärenergieträger und der Energiewandlung in der Brennstoffzelle liegen abhängig vom eingesetzten Energieträger mehrere Umwandlungs-, Aufbereitungs- und Reinigungsschritte, welche sich u.a. durch die apparative Umsetzung, die eingesetzten Stoffströme, die Prozessenergiebereitstellung und die Betriebsbedingungen unterscheiden.

3.1.1 Reformierung

Für die thermochemische Umwandlung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen in ein wasserstoffreiches Synthesegas (typische Bestandteile: H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , N_2) haben sich die in Abbildung 3.1 charakterisierten Verfahren autotherme Reformierung (ATR), partielle Oxidation (POx) und allotherme (Dampf-) Reformierung durchgesetzt. Bei der autothermen Reformierung existiert nur ein Reaktionsraum, in dem sowohl die Reformierung mit Hilfe von Wasserdampf als auch eine Teilverbrennung des Brennstoffes zur Wärmebereitstellung erfolgt. Synthesegase mit hohen Heizwerten lassen sich dabei nur mit der Zugabe von reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel realisieren, der vorher in einer Luftzerlegungsanlage produziert werden muss. Die partielle Oxidation stellt ebenfalls eine autotherme Reformierung dar, mit dem Unterschied, dass der für die Reformierung benötigte Wasserdampf durch eine Teilverbrennung des Brennstoffs im Reaktor entsteht. Bei der Dampfreformierung handelt es sich um einen endothermen Prozess, wobei die Reaktionswärme durch eine externe, vom Reaktionsraum räumlich getrennte Wärmequelle bereitgestellt wird, weswegen das entstehende Synthesegas nicht durch Luftstickstoff verdünnt ist. Als mögliche Wärmequellen kommen die externe Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffs, System-/Prozessabwärme, Abwärme der SOFC direkt auf der Anode (DIR), indirekt Stack-intern (IIR), indirekt Stack-extern (IR) oder die Kopplung mit einem POx-Reaktor in Frage (vergl. Kapitel 3.2 und 3.3).

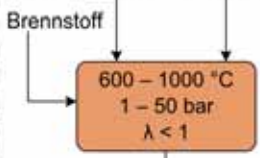
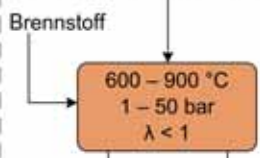
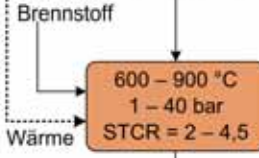
Reformierungsverfahren	Autotherme Reformierung (ATR)	Partielle Oxidation (POx)	Allotherme Reformierung
Wärmebereitstellung/-zufuhr	Reaktionswärmeüberschuß durch Teilverbrennung	Reaktionswärmeüberschuß durch Teilverbrennung	externe Wärmequelle (Brennkammer, POX, Abwärme, etc.) über Heizflächen, Reformierungsmittel
Reaktionen	$C_nH_m + n H_2O \rightarrow (n + m/2) H_2 + n CO$ $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow m/2 H_2 + n CO$	$C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow m/2 H_2 + n CO$	$C_nH_m + a H_2O + b CO_2 \rightarrow c H_2 + d CO + e H_2O + f CO_2$
Katalysatoren	Edelmetalle (vor allem Ni)	Ni, Pt, Pd	Ni, Rh, Pt
Reformierungsmittel	Luft, Sauerstoff, Dampf	Luft, Sauerstoff	Dampf, Kohlendioxid, H_2O , CO_2 , H_2 , CO -reiche Abgase
Betriebsbedingungen			
Produkte	Synthesegas (H_2 , CO , H_2O , CO_2 , N_2)	Synthesegas (Ruß) (H_2 , CO , H_2O , CO_2 , N_2)	Synthesegas (H_2 , CO , H_2O , CO_2 , ggf. CH_4)
Bemerkungen	schnelles Startverhalten, gute Dynamik	schnelles Startverhalten, gute Dynamik, einfacher, kompakter Aufbau, niedrige H_2 -Ausbeute, Gefahr der Rußbildung und Überhitzung	hohe H_2 -Ausbeute, begrenzte Dynamik durch externe (Auf-) Heizung, apparativ aufwendig

ABBILDUNG 3.1: Reformierungsverfahren [HMR06], [Sel02], [Lar03], [Har03], [HWM⁺04], [Kur03], [Dre99], [Mon03], [PPBS09], [QPK03], [RWN06], [VMC10], [JAJD11], [WWZW10], [Bra02b], [Ole09], [XLLN09]

Weitere Verfahren zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen:

- **CO_2 -Reformierung (Boudouard - Reaktion)**
 - CO_2 wird statt z.B. Wasserdampf als Reformierungsmittel verwendet
 - stark endotherme, katalysierte Reaktion: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ($\Delta^R H = 162 \frac{kJ}{mol}$)
 - geringere Wasserstoffausbeute, hoher CO -Anteil im Reformat
- **Katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen**
 - z.B. katalysierte Methanaufspaltung bei ca. $800^\circ C$: $CH_4 \rightarrow C + H_2$ ($\Delta^R H = 87 \frac{kJ}{mol}$)
 - externe Wärmezufuhr nötig und daher begrenzte Dynamik
 - einfacher, kompakter Aufbau
 - hohe Reinheit der entstehenden Stoffe (kein CO , etc.)
- **Kværner-Verfahren (Kværner Engineering S.A. Norwegen)**
 - thermisches Cracken von Kohlenwasserstoffen ($CH_4 \rightarrow C + H_2$) in einem Plasmabrenner bei ca. $1600^\circ C$
 - entwickelt für die CO_2 -freie Erzeugung von Wasserstoff und Ruß

Neben der Unterscheidung der Reformierungsverfahren nach der Art der Wärmebereitstellung, des eingesetzten Reformierungsmittels und den Reaktorbetriebsbedingungen existieren noch verschiedene Bauformen/Design-Konzepte für kontinuierliche betriebene (Fließbetrieb) Reformierungsreaktoren [Lar03], [Hag04], [HMR06], [ADM⁺09], [CGM10], [CLL⁺10], [CCH10], [QPK03], [Ole09], [XLLN09], [Kol06], [Die11]:

- Röhrenreaktor (tubular)
- Plattenreaktor (planar)
- Mikroreaktor (Mikrokanäle)
- Membranreaktoren (planar/tubular)
- Rohrbündelreaktor
- monolithischer (wabenförmiger) Reaktor
- Wirbelschichtreaktor

Art/Anordnung des Katalysators:

- Katalysatorschüttung
- katalysatorbeschichtete Wände/Strukturen
- poröser Feststoff mit Katalysator (z.B. Metall-Schaum)
- katalytisches Bettmaterial

Auswahl konstruktiver Optionen (einzeln oder in Kombination) zur thermischen Integration bei allothermer Reformierung:

- in Reaktorstruktur integrierte Wärmeübertrager mit Wärmeträgermedium (z. B. Anodenabgas)
- Wärmeübertragung/-zufuhr über die Reaktorwand
- mittels Zuführung von heißem Reformierungsmittel (vor allem bei Vorreformierung)
- Reformierung direkt auf der Anode (DIR)
- Stack-interne Reformierung (IIR)

Möglichkeiten zur Einstellung/Vergleichmäßigung des Umsatzes der Reformierung [Tho02]:

- Einstellung/Variation der Reaktortemperatur
- Wahl geeigneter Katalysatoren
- Variation der Katalysatorkonzentration pro Volumen/Oberfläche
- Variation/Einstellung der Art der Zuführung der Prozessgase (Brennstoff/Reformierungsmittel)

3.1.2 Vergasung

Für die thermochemische Umwandlung fester Kohlenwasserstoffe in ein wasserstoffreiches Synthesegas existieren die in Abbildung 3.2 aufgeführten Verfahren autotherme, hydrierende und allotherme Vergasung. Der Vergasungsprozess unterteilt sich in die Teilschritte Aufbereitung, Trocknung, Entgasung/Pyrolyse, Vergasung/Verbrennung und Gasreinigung. Der Vergasungsvorgang kann in vier Bereiche eingeteilt werden [KH01]:

- Aufheizung und Trocknung: Die Brennstoffpartikel werden bis ca. 200°C aufgeheizt, wobei das darin enthaltende Wasser verdampft.
- Pyrolytische Zersetzung: Die Makromoleküle werden bei Temperaturen zwischen 150°C und 500°C in gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, Pyrolyse-Öle und Pyrolysekoks umgewandelt.
- Oxidation: Ab einer Temperatur von ca. 500°C kommt es zu exothermen Oxidationsreaktionen zwischen dem im Brennstoff und Vergasungsmittel enthaltenen Sauerstoff und den Pyrolyseprodukten. Ein Teil des Kokes und der höheren Kohlenwasserstoffverbindungen wird dabei in kleinere gasförmige Moleküle gespalten.
- Reduktion: Durch die endothermen Reduktionsreaktionen, wie die Boudouard-Reaktion und die heterogene Wassergas-Reaktion, die erst ab einer Temperaturen von 700°C bis 800°C stattfinden, werden der verbleibende feste Kohlenstoff und die beiden vorangegangenen Stufen entstandenen gasförmigen Verbindungen fast vollständig in die Hauptbestandteile des entstehenden Produktgases umgewandelt.

Abhängig von der Vergaserbauart und damit der Art und Richtung der Kontaktierung von Brennstoff, Vergasungsmittel und Synthesegas finden die Teilprozesse in einem oder mehreren miteinander verschalteten Reaktoren statt. Bei der autothermen Vergasung kommt Luft bzw. Sauerstoff, teilweise auch Wasserdampf als Vergasungsmittel zum Einsatz, wobei eine Teilverbrennung des Brennstoffes zur Wärmebereitstellung erfolgt. Synthesegase mit hohen Heizwerten lassen sich dabei nur mit der Zugabe von reinem Sauerstoff als Vergasungsmittel realisieren, der vorher in einer Luftzerlegungsanlage produziert werden muss. Die hydrierende Vergasung stellt einen Spezialfall der autothermen Vergasung dar. Der feste Brennstoff wird dabei bei hohen Drücken mit Wasserstoff vergast, mit dem Ziel ein Synthesegas mit einem hohen Methangehalt zu erzeugen. Bei der allothermen Vergasung wird die Reaktionswärme durch eine externe, vom Reaktionsraum räumlich getrennte Wärmequelle bereitgestellt, weswegen das entstehende Synthesegas nicht durch Luftstickstoff verdünnt ist. Als mögliche Wärmequellen kommen die externe Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffs oder System-/Prozessabwärme in Frage (vergl. Kapitel 3.2 und 3.3). Das erzeugte Produkt- bzw. Synthesegas setzt sich hauptsächlich aus den Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Methan und ggf. Stickstoff zusammen. Weiterhin entstehen je nach Brennstoffzusammensetzung und Vergasungsverfahren unerwünschte Nebenprodukte wie Teere, Asche, Staub und in geringen Mengen gasförmige Schadstoffe, wie Schwefelwasserstoffe. Bei allen Vergaserarten müssen daher der eingesetzte Brennstoff sowie

3.1 Brennstoffaufbereitung

das Synthesegas aufbereitet bzw. gereinigt werden (vergl. Kapitel 3.1.3). Die Zusammensetzung und Qualität des Produktgases hängt im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab [KH01]:

- Art und Form des Brennstoffs (z.B. chemische Zusammensetzung, Teilchengröße, Feuchtigkeit)
- Art und Menge des Vergasungsmittels (z.B. Wasserdampf, Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid, Mischungen)
- Bauart des Vergasungsreaktors (Mischungsintensität und Verweilzeiten)
- Vergasungstemperatur
- Druckverhältnisse im Vergasungsreaktor
- Anwesenheit von Katalysatoren

Vergasungs- verfahren	Autotherme Vergasung		<i>Hydrierende Vergasung</i>	Allotherme Vergasung
Wärme- bereitstellung/ -zufuhr	Reaktionswärmeüberschuß, z.B. durch Teilverbrennung			externe Wärmequelle (Brennkammer, Abwärme, etc.) über Heizflächen, Bettmaterial, Vergasungsmittel
Reaktion	$C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$ (exotherm)		$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$ (exotherm)	$C_nH_m + n H_2O \rightarrow (n + m/2) H_2 + n CO$ (endotherm)
Vergasungs- mittel	Luft, Sauerstoff, (Wasserdampf)		Wasserstoff, (Wasserdampf)	Wasserdampf, Kohlendioxid, H_2O , CO_2 , H_2 , CO -reiche Abgase
Betriebs- bedingungen	Brennstoff 800 – 1600 °C 1 – 80 bar		Brennstoff 700 – 900 °C 10 – 100 bar	Brennstoff 750 – 950 °C 1 – 40 bar Wärme
Produkte	Asche/ Schlacke Synthesegas (H_2 , CO , N_2 , ggf. CH_4)		C-haltige Asche Synthesegas (CH_4 , H_2 , CO)	Asche Synthesegas (H_2 -reich, CO , ggf. CH_4)

ABBILDUNG 3.2: Vergasungsarten [Sch08a], [Lac10], [KH01], [KV11], [Met07], [KBK09], [Rez05], [Sch66], [BAV10], [Kno05]

Neben der Unterscheidung der Vergasungsverfahren nach der Art der Wärmebereitstellung, des eingesetzten Vergasungsmittels und den Reaktorbetriebsbedingungen existieren noch verschiedene Bauformen/Design-Konzepte für kontinuierliche betriebene (Fließbetrieb) Vergasungsreaktoren [Sch08a]:

- Festbettvergasung
 - Gegenstrom-Festbett-(aufsteigende) Vergasung (z.B. British Gas/Lurgi-Festbettvergaser)
 - Gleichstrom-Festbett-(absteigende) Vergasung
- Wirbelschichtvergasung
 - stationäre Wirbelschichtvergasung (z.B. Hochtemperatur-Winkler-Wirbelschichtvergaser)
 - zirkulierende Wirbelschichtvergasung (z.B. Lurgi ZSW-Vergaser)
- Flugstromvergasung
 - von unten nach oben mit Seitenbrennern (z.B. Conoco-Phillips-Flugstromvergaser)
 - von oben nach unten mit zentralem Kopfbrenner (z.B. Carbo-V-Vergaser)
- weitere Bauformen/Konzepte [Mas81], [BM09]
 - Drehrohrvergaser
 - Superkritische Wasser-Vergasung

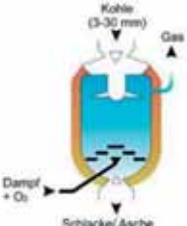
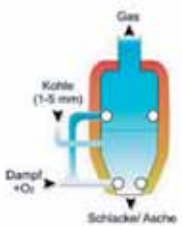
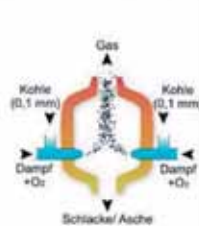
Vergasungs- verfahren	Festbett	Wirbelschicht	Flugstrom
Rektoraufbau			
Einsatzstoff	Grobkörnig	Feinkörnig	Staubförmig
Aufbereitungsaufwand	Ggf. Agglomeration	Gering	Mahlung
Sauerstoffbedarf	Gering/Mittel	Mittel	Hoch
Rohgas-temperatur	Niedrig (425–600 °C)	Mittel (800–1050 °C)	Hoch (1250–1600 °C)
C-Vergasungs-grad	80–90 %	80–95 (99)%	>95 %
Ascheaustrag	Trocken oder Schlacke	Trocken oder Agglomerate	Schlacke
Raum-Zeit-Ausbeute	Niedrig/Mittel	Mittel/Hoch	Sehr hoch
Regelbarkeit	Gut	Sehr gut	Sehr gut
Beispiele	Lurgi, BGL	HTW, KRW, U-Gas	Texaco, Prenflo, SFGT, Carbo-V

ABBILDUNG 3.3: Vergaserbauarten und wichtige Eigenschaften (eigene Darstellung basierend auf [Sch08a], [Bir10], [Str06], [OM06])

Auswahl konstruktiver Optionen (einzeln oder in Kombination) zur thermischen Integration bei allothermer Vergasung:

- in Reaktor integrierte Wärmeübertrager mit inertem Wärmeträgermedium, z. B. MBG-(Mannesmann Bergbauforschung)-Verfahren [RHK88], [Sch08a]
- in Reaktor mit der kondensierenden Seite integrierte Wärmerohre, z. B. Heat-Pipe-Reformer [KKFS05], [KBK09]
- mittels Zuführung von heißem Bettmaterial (z. B. AER-Verfahren, Blauer Turm [Met07])
- Wärmeübertragung/-zufuhr über die Reaktorwand (z.B. beheizter Drehrohrvergaser [Mas81])
- mittels Zuführung von heißem Vergasungsmittel

Verfahrensauswahl zur H_2 -Anreicherung/ CO_2 -Reduzierung im Synthesegas [Sch08a], [Met07]:

- Wahl der entsprechenden Prozessparameter (Druck/Temperatur) sowie Katalysatoren und Vergasungsmittel bei der Vergasung/Reformierung
- in Reaktor integrierte H_2 -/ CO_2 -Membranen
- in Reaktor integrierte Adsorption von CO_2 , z.B. mit CaO (vergl. AER-Verfahren)
- Absorption des CO_2 nach Vergasung mit entsprechenden Waschmitteln
- zusätzlicher Shift-Reaktor mit entsprechender Betriebstemperatur und/oder Wasserdampfeinspritzung

3.1.3 Gas- und Brennstoffkonditionierung

In Abhängigkeit ihrer Eigenschaften und des Umwandlungsverfahrens müssen die eingesetzten Brennstoffe konditioniert werden. Dazu gehören eine Aufbereitung der Brennstoffe in Bezug auf die Anpassung ihrer Eigenschaften an die Anforderungen des Prozesses, wie die Aufmahlung und Vortrocknung fester Brennstoffe

oder die Entfeuchtung gasförmiger Brennstoffe, eine Abscheidung von für den Prozess schädlichen Bestandteilen, wie Katalysatorgifte, sowie die Anpassung des thermodynamischen Zustands der Einsatzstoffe an die im Prozess vorliegenden Betriebsbedingungen, z.B. durch Vorwärmung und Verdichtung. Grundsätzlich existieren abhängig von Brennstoff, Brennstoffzelle und System folgende Aufbereitungsschritte für Brenn- und Einsatzstoffe [Hen07], [Pet02], [KH01]:

- **gasförmige Brennstoffe:**

- Vorwärmung
- Kompression/Verdichtung
- ggf. Schadstoffabscheidung
- ggf. Entfeuchtung
- ggf. Partikelabscheidung

- **flüssige Brennstoffe:**

- Aufwärmung, Verdampfung und Überhitzung
- ggf. Partikel-/Fremdkörperabscheidung
- ggf. Schadstoffabscheidung
- Ionenaustausch bei Methanol ($< 0,1 \mu S/cm$)

- **feste Brennstoffe:**

- Aufmahlung/Zerkleinerung
- ggf. Ballast-/Fremdkörperabscheidung
- ggf. Schadstoffabscheidung
- Trocknung/Vorwärmung und ggf. Verdampfung des enthaltenen Wassers (Konvektions-/Kontaktrockner)
- Pyrolyse

3.1.3.1 Gasreinigung

Zur Vermeidung von Erosionen, Korrosionen, Ablagerungen und der Vergiftung bzw. Deaktivierung der katalytisch aktiven Materialien in nachgelagerten Anlagenteilen müssen Brennstoff und Produktgas der Reformierung/Vergasung einer Aufbereitung und Reinigung zugeführt werden. Art und Menge der Verunreinigungen und schädlichen Bestandteile variieren je nach Reaktortyp, Betriebsbedingungen und eingesetztem Brennstoff [KH01]. Für die Verwendung des Produktgases in einer SOFC müssen die Gehalte von Grob- und Feinpartikeln (Staub, Asche), höhersiedender Kohlenwasserstoffverbindungen (Teere), Alkalien (Natrium- und Kaliumverbindungen), Schwefelverbindungen (H_2S , COS), Halogenverbindungen (HCL , HF) und Stickstoffverbindungen (NH_3 , HCN) im Produktgas teilweise drastisch gesenkt werden. Prinzipiell kann man die Gasreinigungstechniken in nasse und trockene Verfahren unterteilen. Weiterhin spielen Druck und Temperatur des Produktgases vor und nach der Gasreinigung sowie der Reaktortyp eine wichtige Rolle bei der Auswahl geeigneter Reinigungsverfahren. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kreisläufen ist besonders die trockene Gasreinigung interessant, da das gereinigte Produktgas der Brennstoffzelle mit hohen Temperaturen zugeführt wird [Dit99], [Sch08b]. Der Einsatz von nassen Reinigungsverfahren würde eine Abkühlung vor und eine Wiederaufheizung des Produktgases nach der Reinigungsstufe im Gegenstrom notwendig machen und wäre mit thermischen Verlusten verbunden. Für die trockene Partikelabscheidung aus dem Produktgas bei hohen Temperaturen eignen sich Zyklone, Sandbettfilter und keramische Filterkerzen. Zyklone erreichen keine ausreichenden Abscheidegrade und werden deshalb zur Abscheidung grober Partikel eingesetzt, die ggf. wieder in den Vergaser zurückgeführt werden. Bei keramischen Filterkerzen können hingegen Abscheidegrade für Feinstaub von mehr als 99,9% erzielt werden [Bra96]. Zur Reduzierung, der im Produktgas enthaltenen Teerverbindungen kommen bei hohen Temperaturen Sandbettfilter und Verfahren mit thermischer oder katalytischer Teerspaltung in Frage [Sim97]. Thermisches Cracken höherer Kohlenwasserstoffe findet ab Temperaturen von $1000^\circ C$ statt [KH01]. Dieses Temperaturniveau lässt sich bei allothermen Vergasern nur durch sekundäres Einblasen von Sauerstoff bzw. Luft oder durch einen zusätzlichen Wärmetauscher erreichen, der beispielsweise durch die Rauchgase einer Teilverbrennung des Produktgases geheizt wird. Beim katalytischen Cracken kommen katalytisch aktive Mineralien wie CaO , MgO und Dolomit oder Katalysatoren auf Metallbasis, wie Nickel, zum Einsatz. Dadurch können bereits bei Temperaturen von $800^\circ C$ bis $950^\circ C$ Teerreduktionsraten von über 95% erreicht werden. Je nach Vergasertyp können die Katalysatoren entweder direkt in den Vergasungsreaktor oder in einen nachgeschalteten Crackreaktor integriert werden. Die Verwendung von Katalysatoren zur Teerspaltung hat den Vorteil, dass weitere Verunreinigungen wie Ammoniak (NH_3), durch thermisches Cracken deutlich reduziert werden können. Zur Abscheidung aller anderen schädlichen, gasförmigen Bestandteile aus dem Produktgas bei hohen Temperaturen kommen ausschließlich adsorptive

Verfahren in Frage [Hep00], [MJPV10]. Dabei strömt das Produktgas durch eine Festkörperschüttung. Je nach Adsorbens lagern sich bestimmte gasförmige Verunreinigungen an den Festkörpern an. Für die Entfernung von Ammoniak und Schwefelverbindungen aus dem Produktgas eignen sich beispielsweise Molekularsiebe. Molekularsiebe sind synthetische Absorbentien, die hauptsächlich aus kristallinen Aluminiumsilikaten bestehen (SiO_2 , Al_2O_3) [Göt99]. Das Adsorbens wird entweder als Festbett mit diskontinuierlicher Regeneration oder als Wanderbett mit kontinuierlicher Regeneration betrieben. Die Regeneration (Desorption) erfolgt durch Temperatur- und Druckwechselverfahren oder durch Inertgasspülung. Nasse Gasreinigungsverfahren sind wesentlich verbreiteter als die trockenen Verfahren. Nassverfahren haben den Vorteil, dass sie apparatetechnisch einfacher zu betreiben sind und oftmals mehrere Verunreinigungen in einer Waschkolonne entfernen können. Aufgrund der bereits erwähnten hohen thermischen Verluste eignet sich die nasse Gasreinigung nur bei Vergasungsanlagen, bei denen das Produktgas aufgrund von Verfahrensbesonderheiten ohnehin bis unter die Wasserkondensationstemperatur abgekühlt werden muss.

Schadstoffe in Bezug auf Brennstoffzellen [Pet02], [Sch03b]:

- Schwefelverbindungen (H_2S , COS , etc.)
- Halogene, halogenierte Kohlenwasserstoffe (Cl , F , etc.)
- Feststoffe (Asche/Mineralien, etc.)
- Sauerstoff (auf der Anodenseite)
- Kohlenmonoxid (für einige Brennstoffzellen-Typen wie AFC od. PEM)
- sehr hohe Wasserdampfkonzentrationen (Korrosion)
- Ruß (Kohlenstoff)
- höhere Kohlenwasserstoffe/Teere
- VOC (Benzene, Toluene, etc.)
- Siloxane

Zulässige Schadstoffkonzentrationen im Anodenfrischgas abhängig von Brennstoffzelle und System [Pet02], [Sch03b], [Mon03], [Sas06]:

- Schwefelverbindungen (H_2S , COS , etc.)
 - vor Reformierung: 0,1 -10 ppm
 - SOFC: < 1 ppm
 - MCFC: < 15 ppm
 - PAFC: < 20 ppm
- Kohlenmonoxid (CO)
 - MCFC/SOFC: elektrochemische/chemische Umsetzung
 - PAFC: < 2 Vol-%
 - NT-PEMFC: < 10 ppm
 - AFC: < 1 ppm
- Chlorverbindungen (Cl , HCl , etc.)
 - SOFC: < 1 ppm
 - MCFC: < 1 ppm
 - PAFC: < 0,05 ppm

Übersicht über Reinigungsverfahren für Brenn- und Synthesegase abhängig von Brennstoff, Schadstoff, Brennstoffzelle und System (Auswahl) [Pet02], [Sch03b]:

- Entstaubung/Partikelabscheidung
 - Zyklon, Elektro-, Gewebe-, Keramik-Filter, Wäschen
- Entschwefelung (teilweise auch Entfernung von Chlor-Verbindungen)
 - Adsorption (z.B. Raseneisenerz, Aktivkohle, etc.), Absorption, Hydro-Desulphurisation (HDS), Molekularsiebe
- Entfeuchtung/Wasserdampfreduktion
 - Kondensation, Adsorption
- Kohlenmonoxid-Entfernung/-Reduzierung

3.1 Brennstoffaufbereitung

- Nieder-/Hochtemperatur-Shift, Membranverfahren, selektive Oxidation, selektive Methanisierung, Ad- und Absorptionsverfahren (z.B. Temperatur- und Druckwechselad- und absorption)
- Ruß-/Teer-Entfernung/Vermeidung
 - Betriebsführung Reformierung, katalytische Verfahren, Wasserdampfüberschuss, Wäschen

3.1.3.2 Gastrennung/CO₂-Abscheidung

Gastrennverfahren kommen bei fossil befeuerten Kraftwerkskreisläufen bei der bereits erwähnten Gasreinigung zur Abscheidung gasförmiger Schadstoffe sowie bei der optionalen Abscheidung des durch die Oxidation des Brennstoffs entstehenden Kohlendioxids zum Einsatz. Grundsätzlich kommen je nach Art der Anlage und der abzuscheidenden Gasbestandteile folgende Gastrennverfahren in Frage [KN97], [Mer05], [SS11]:

- Adsorption (chemisch/physikalisch):
Anlagern von Stoffen aus fluiden Phasen (Adsorptive) an festen Oberflächen (Adsorbens)
- Absorption (chemisch/physikalisch):
Lösen gasförmiger Stoffe (Absorptive) in einer Flüssigkeit (Absorbens/Waschmittel):
- Kryogene Trennung/Kondensation:
Abkühlung der Gasmischung unter die Taupunkts-/Kondensationstemperatur der abzutrennenden Gas-komponente
- Membrane:
Durchlässigkeit einer Trennschicht (Membran) zwischen zwei Gasströmen (nahezu) ausschließlich für abzutrennende Stoffe bei ausreichender Partialdruckdifferenz

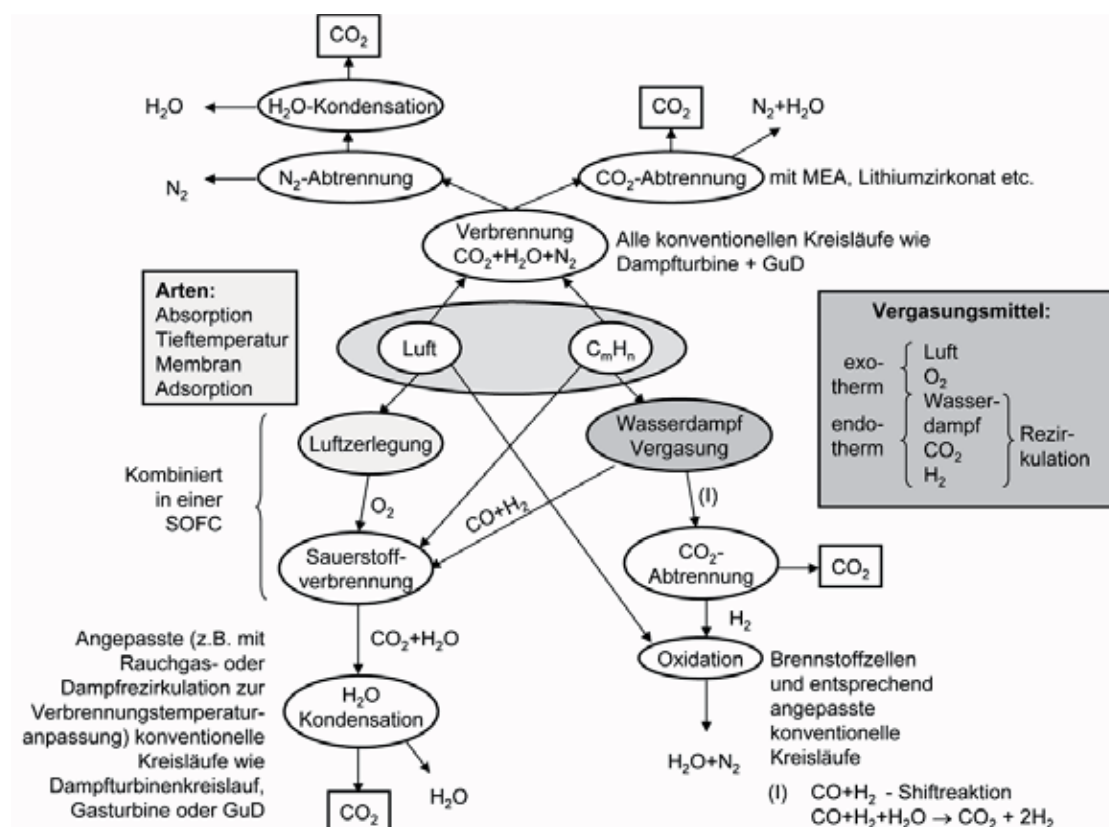


ABBILDUNG 3.4: Grundsätzliche CO₂-Abscheidungsarten [Lei10]

Abbildung 3.4 gibt eine Übersicht über die Möglichkeiten, das bei der Nutzung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe entstehende Kohlendioxid aus dem Kraftwerksprozess auszuschleusen. Bei der Abscheidung des Kohlendioxids können folgende grundsätzliche Verfahrenswege unterschieden werden: Pre-Combustion, Post-Combustion und Oxyfuel-Verfahren [SOS⁺10], [Str12], [Lei10], [Göt99]:

- Bei der Post-Combustion-Abscheidung kann das CO_2 nach der Oxidation der Kohlenwasserstoffe beispielsweise durch Absorption, Adsorption, Membranen oder Kondensation bei tiefen Temperaturen vom übrigen Rauchgas abgetrennt werden. Beispiele sind Aminwäschen mit Monoethanolaminen (MEA) oder Chemical-Looping auf Grundlage von Metalloxiden oder Calciumcarbonat (CaO) [Lei10], [KGBJ+10].
- Die CO_2 -Abscheidung vor dem Verbrennungsprozess (Pre-Combustion) erfolgt beispielsweise in Kombikraftwerken mit integrierter Kohlevergasung (IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle) [Ogr06], [Bra96]. Hierbei wird die Kohle z.B. mit Luft oder Sauerstoff durch Zugabe von Wasserdampf in Kohlenmonoxid und Wasserstoff vergast bzw. partiell oxidiert. In einem weiteren Schritt entsteht durch die CO-Shift-Reaktion ein aus hauptsächlich Kohlendioxid und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch, aus dem der Wasserstoff beispielsweise mittels Membran abgetrennt werden kann. Der Wasserstoff wird dann in einer Gas- und Dampfturbinen-Anlage (GuD) zur Stromerzeugung verwendet.
- Beim Oxyfuel-Prozess findet der Verbrennungsprozess mit Sauerstoff statt. Der Sauerstoff muss dazu in einer vorgeschalteten Luftzerlegungsanlage vom Stickstoff getrennt werden, meist nach dem Linde-Verfahren durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen. Alternativ können bei gasförmigen Brennstoffen Sauerstoffionen-leitende Hochtemperaturmembranreaktoren basierend auf gemischt leitenden Oxiden mit Perowskit- oder Fluoritstruktur eingesetzt werden, in denen Luftzerlegung und Oxidation kombiniert sind. Das Rauchgas besteht hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf, der durch Kondensation vom CO_2 getrennt wird [NTSH10], [HBABM10], [LK03].

Das in dieser Arbeit untersuchte Verfahrenskonzept ist in Abbildung 3.4 als SOFC-basierte Kombination aus Luftzerlegung und „kalter“ Sauerstoffverbrennung dargestellt. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten gemischt leitenden Oxid-Membranen fließen die Elektronen nicht in der Membran selbst zurück, sondern über einen äußeren Stromkreis, wobei sie Arbeit verrichten. Das auf der Anodenseite entstehende hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf bestehende Gasgemisch kann wie bei anderen Oxyfuelverfahren durch die Kondensation des Wasserdampfs getrennt werden. Aufgrund der Tatsachen, dass das der SOFC zugeführte Brenngas nicht vollständig umgesetzt wird und das Anodenabgas somit noch brennbare Bestandteile enthält und das CO_2 möglichst in Reinstform abgeschieden werden soll, muss der Anodenseite der SOFC eine Gastrenneinheit nachgeschaltet werden. Diese Trennstufe muss bei möglichst geringem Eigenenergieverbrauch hohe Selektivitäten für die zu trennenden Gase aufweisen. Weiterhin darf es nicht zu einer Aufkonzentration inerter Gaskomponenten, wie Stickstoff, im Kraftwerkskreislauf kommen. Das zu trennende Anodenabgas besteht im Wesentlichen aus Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und geringen Mengen inerter Bestandteile. Die Abscheidung des Wasserdampfes und anderer, in diesem Temperatur- und Druckbereich kondensierbarer Bestandteile, erfolgt durch Abkühlung bzw. Drucksenkung und der damit verbundenen Auskondensation. Zur Trennung des restlichen Gasgemisches existieren hauptsächlich absorptive und adsorptive Verfahren, sowie Membranverfahren [Göt99]. Der Wahl eines geeigneten Trennverfahrens geht die grundsätzliche Entscheidung voraus, ob das CO_2 oder die brennbaren Bestandteile aus dem Anodenabgasstrom abgeschieden werden sollen. Werden die brennbaren Bestandteile abgeschieden, gelangen die inerten Bestandteile mit dem CO_2 -Massenstrom aus der Anlage. Das heißt, dass das abgeschiedene CO_2 je nach Art und Betriebsweise der Anlage durch eine Vielzahl von chemischen Verbindungen verunreinigt sein kann und sich deshalb unter Umständen nicht mehr für eine industrielle Weiterverwendung eignet, sondern deponiert werden muss. Für die stoffliche Nutzung des abgeschiedenen CO_2 kommen vor allem die Synthesen von Polymeren (z.B. Polycarbonate), Kraftstoffen (z.B. Methanol) und Chemikalien (z.B. Harnstoff) in Frage [AB09]. Eine Deponierung kann beispielsweise in der Tiefsee, ausgebeuteten Kohle-/Öl-/Erdgaslagerstätten, Salzwasser-Aquiferen oder in Form von Karbonat erfolgen [Bei06], [Are03]. Wird hingegen eine Gastrennstufe realisiert, mit der CO_2 nahezu in Reinstform abgeschieden werden kann, kommt eine Weiterverwendung in Frage. Allerdings müssen auch in diesem Fall mit dem CO_2 eine genügend große Menge inerter Bestandteile abgeschieden werden, da diese sich sonst durch die Rückführung mit den brennbaren Bestandteilen in dem Kreislauf aufkonzentrieren würden.

Für die CO_2 -Abscheidung aus einem Gasgemisch sind absorptive Wäschen industriell erprobte Verfahren, mit denen hohe Reinheiten und Abtrenngrade erreicht werden [Göt99]. Das CO_2 wird bei diesen Verfahren in einer Waschkolonne mit Hilfe eines chemisch oder physikalisch wirkenden Lösungsmittels aus dem Rohgasstrom abgetrennt. Die Rückgewinnung des nahezu reinen CO_2 (Regeneration des Lösungsmittels) erfolgt bei chemischer Absorption durch Erhitzung und bei physikalischer Absorption durch Entspannung des beladenen Lösungsmittels. Bei chemischen Waschverfahren werden vor allem Aminverbindungen, wie Monoethanolamin (MEA), als Lösungsmittel eingesetzt. Ein Beispiel für physikalische Waschverfahren stellt der Selexol-Prozeß dar [KN97]. Bei diesem Verfahren wäre eine Kombination aus nasser Produktgasreinigung und CO_2 -Abscheidung denkbar, da die Löslichkeit von H_2S im verwendeten Lösungsmittel (Polyäthylenglykoldimethyläther (DMPEG)) neun Mal größer ist als die von CO_2 und somit eine selektive Abtrennung der beiden Gaskomponenten möglich wird. Ein weitere Möglichkeit zur CO_2 -Abscheidung aus einem Gasstrom stellen die adsorptiven Verfahren dar. Für regenerative Druckwechseladsorption können beispielsweise aktivierter Kohlenstoff oder Kohlenstoffmolekularsiebe verwendet werden [Göt99].

Zur Wasserstoffabtrennung aus dem Anodenabgas eignen sich vor allem Membranen. Bei Temperaturen bis ca. 100°C können Polymermembranen verwendet werden, bei höheren Temperaturen bis ca. 700°C kommen Metallmembranen (z.B. Palladium-basiert) oder poröse Membranen aus anorganischen Materialien, wie Keramik (z.B. α -, γ - Al_2O_3), Glas oder Kohlenstoff zum Einsatz [Göt99], [Wie00]. Häufig werden die Materialien miteinander kombiniert: Beispielsweise kann eine metallische Lösungsdiffusions-Membran mit einer sehr dünnen aktiven bzw. selektiven Schicht auf eine als Stütz- bzw. Trägerschicht dienende keramische Porenmembran aufgebracht werden (asymmetrische Membran) [MR07]. Neben asymmetrischen Membranen sind sogenannte Composite-Membranen, die aus mehreren Schichten bestehen, technisch relevant. Membrane sind modular aufgebaut und werden planar und tubular ausgeführt. Aufgrund der erforderlichen hohen Druckverhältnisse ist der Einsatz von Membranen nur in druckaufgeladenen Kreisläufen sinnvoll, in denen das heiße Anodenabgas nicht erst vor der Membran verdichtet werden muss. Zur Erhöhung der Abscheiderate kann die Membran auf der Permeatseite z.B. mit Wasserdampf gespült werden. Da im Anodenabgas auch noch Kohlenmonoxid als brennbarer Bestandteil enthalten ist, muss vor die H_2 -Abscheidemembran ein CO-Shift-Reaktor geschaltet werden. In diesem Reaktor wird CO mit Hilfe von Katalysatoren und ggf. zusätzlich eingespritztem Wasserdampf in H_2 und CO_2 umgewandelt.

H_2 -Abscheidemembran und CO-Shift-Reaktor können auch zu einem sogenannten Membranreaktor kombiniert werden. Ein Membranreaktor stellt einen technischen Apparat dar, in dem es gleichzeitig zu einer meist katalytisch unterstützten chemischen Reaktion und einer Membran-basierten Stofftrennung kommt [OE06]. Membranreaktoren werden nach der Art der Anordnung des Katalysators zur Membran unterschieden: Beim katalytischen Membranreaktor (CMR) findet die chemische Reaktion in der mit Katalysatormaterial dotierten Trägerschicht statt. Nicht katalytisch aktive Membranen mit einer darüber angeordneten aktiven Schüttung oder porösem Körper werden als Festbett-Membranreaktoren (PBMR) bezeichnet. Wird die katalytisch aktive Reaktionszone von einer Katalysatorschüttung und einer katalytisch aktiven Trägerschicht gebildet, wird von Festbett-katalytischen Membranreaktoren (PBCMR) gesprochen [Wie00]. Durch die in-situ Abscheidung des in der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) entstehenden Wasserstoffs verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte Wasserstoff und Kohlendioxid, wodurch ein höherer Umsatz als bei einer Trennung von WGS-Reaktor und H_2 -Membran erzielt wird. Palladium- oder Palladium/Silber-Kompositmetallmembranen bieten den Vorteil, neben einer sehr hohen Wasserstoffabtrennung einen guten CO-Umsatz zu erzielen [Wie00]. Bei WGS-Reaktoren wird allgemein zwischen Hochtemperatur- und Niedertemperaturreaktoren unterschieden. Hochtemperatur-WGS-Reaktoren arbeiten bei 350 – 500°C mit z.B. Fe-Cr-Oxid Katalysatoren und bieten hohe Umsatzraten bei kleinen Reaktorvolumina. Niedertemperaturreaktoren erzielen bei 200 – 250°C mit z.B. Cu-Zn-Al-Oxid Katalysatoren niedrigere CO-Austrittskonzentrationen. In der Praxis werden beide Reaktortypen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften hintereinandergeschaltet [Bra02a].

3.2 Keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen - Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

3.2.1 Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die Membran-Elektroden-Einheit (Membrane Electrode Assembly (MEA)) besteht aus den funktionalen Schichten Elektrolyt sowie den Elektroden Anode und Kathode und bildet das elektrochemisch aktive Grundelement einer Brennstoffzelle (vergl. Abbildungen 2.1 und 2.3). Die Einstellung bzw. Anpassung der elektrischen, elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften erfolgt durch die eingesetzten Materialien und deren Zusammensetzung, die Mikrostruktur sowie die geometrische Ausdehnung der einzelnen Funktionsschichten [Müc09]. Im Folgenden sind die Aufgaben der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer SOFC und typische Materialien (Auswahl) zusammengefasst [Ott11], [Min95], [Sch03a]:

- Anode
 - katalysiert Reaktion $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - beinhaltet Dreiphasengrenzschicht (vergleiche Abbildung 3.5) mit möglichst großer Oberfläche für die Reaktion $\text{O}^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
 - leitet Elektronen zum Interkonnektor
 - leitet Sauerstoffionen vom Elektrolyten
 - katalysiert weitere chemische Reaktionen (CO-Shift-Reaktion, Methan-Dampfreformierungsreaktion, etc.)
 - bei ASC-Zell-Design: mechanisch tragende Schicht

- Materialien: Ni/YSZ (u.a. Delphi, InDEC), $Ni/ScSZ$ (u.a. Toho Gas), Ni/GCO (u.a. Ceres Power)
- Elektrolyt
 - Transport von O^{2-} -Ionen
 - elektrische Isolierung von Anode und Kathode
 - gasdichte Trennung von Anoden- und Kathodenraum
 - bei ESC-Zell-Design: mechanisch tragende Schicht
 - Materialien: $Y_2O_3 - dot.ZrO_2$ (u.a. RollsRoyce, Staxera), $Sc_2O_3 - dot.ZrO_2$ (u.a. Kyocera), $Gd_2O_3 - dot.CeO_2$ (u.a. Ceres Power), $LSGMC$ (u.a. Mitsubishi Material Corp.)
- Kathode
 - katalysiert Reaktion $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
 - beinhaltet Dreiphasengrenzschicht mit möglichst großer Oberfläche für die Reaktion $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
 - leitet Elektronen vom Interkonnektor
 - leitet Sauerstoffionen zum Elektrolyten
 - bei CSC-Zell-Design: mechanisch tragende Schicht
 - Materialien: LSM/YSZ (u.a. RollsRoyce, Staxera), $YDC/LSCF$ (u.a. InDEC), $GDC/LSCG$ (u.a. Ceres Power), LSF (u.a. PNNL)

Aus den zu erfüllenden Aufgaben resultieren Anforderungen an die MEA-Schichten bzw. deren Materialien, wie [Ott11], [Min95], [Sch03a]:

- Anode
 - hohe Porosität
 - gleichmäßige Verteilung der katalytisch aktiven Materialien
 - hohe katalytische Aktivität und Selektivität
 - hoher Diffusionskoeffizient für Sauerstoffionen
 - hohe elektrische Leitfähigkeit
 - chemische Kompatibilität zum Elektrolyten
 - tolerant gegenüber Brenngasverunreinigungen
 - möglichst geringe Neigung zur Rußbildung
 - an Interkonnekt und Elektrolyten angepasste Wärmeausdehnung
 - bei ASC-Zell-Design: ausreichende mechanische Stabilität
- Elektrolyt
 - hohe Zahl ionischer Ladungsträger
 - niedrige Aktivierungsenergie
 - sehr hoher elektrischer Widerstand
 - chemische Kompatibilität zu den Elektroden
 - möglichst keine Degradation von Leitfähigkeit und Festigkeit
 - an Interkonnekt und Elektroden angepasste Wärmeausdehnung
 - bei ESC-Zell-Design: ausreichende mechanische Stabilität
- Kathode
 - hohe Porosität
 - gleichmäßige Verteilung der katalytisch aktiven Materialien
 - hohe katalytische Aktivität und Selektivität
 - hoher Diffusionskoeffizient für Sauerstoffionen
 - hohe elektrische Leitfähigkeit
 - chemische Kompatibilität zum Elektrolyten
 - an Interkonnekt und Elektrolyten angepasste Wärmeausdehnung
 - bei CSC-Zell-Design: ausreichende mechanische Stabilität

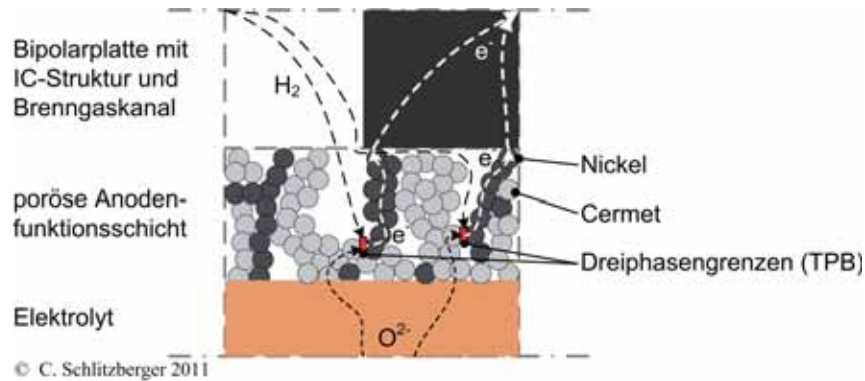


ABBILDUNG 3.5: Dreiphasengrenzschicht in der Anode der SOFC (eigene Darstellung aufbauend auf [Fis08])

Abbildung 3.5 verdeutlicht die Mikrostruktur der Anode, die in diesem Fall aus, in eine YSZ-Matrix eingebettetem, katalytisch aktivem Nickel besteht. Diese Mischung aus metallischen und keramischen Materialien wird als Cermet bezeichnet. Innerhalb des hochgradig porösen Cermets existieren eine Vielzahl von Dreiphasengrenzen (engl.: Three-Phase-Boundary (TPB)) zwischen dem mit dem Elektrolyt verbundenen ionenleitenden YSZ, dem mit dem Interkonnekt verbundenen elektronenleitenden Nickel und der mit dem Brenngaskanal verbundenen Pore bzw. Gasphase. Sauerstoffionen, Elektronen und Wasserstoff treffen dort aufeinander und reagieren [Fis08].

Neben den bereits aufgeführten Anforderungen spielt die mechanische Stabilität der MEA eine entscheidende Rolle, welche entweder durch eine der Funktionsschichten oder durch eine zusätzliche Trägerschicht realisiert wird. Die in Abbildung 3.6 zusammengefassten Stütz- bzw. Trägerschichtkonzepte haben weitreichenden Einfluss auf die Eigenschaften der MEA sowie den SOFC-Stack und bestimmen Faktoren wie Leistungsdichte, Betriebstemperatur, Leitfähigkeit/Widerstand, Degradation/chemische (Langzeit-)Stabilität, mechanische Stabilität, Manifolding/Abdichtung, Produktionsaufwand und Kosten.

Stütz-konzept	Elektrolyt-gestützte Zelle (ESC)	Anoden-gestützte Zelle (ASC)	Kathoden-gestützte Zelle (CSC)	metallisch-gestützte Zelle (CSC)	inert-gestützte Zelle (ISC)
Aufbau	Ka El An			Metall-Substrat	IC inerte, poröse Keramik
Schicht-dicken [µm]	δ_{Ka} 50 δ_{El} 50 - 200 δ_{An} 50 δ_{supp} -	50 5 - 10 5 - 10 200 - 1500	20 - 50 30 - 60 5 - 100 1500 - 2200	50 5 - 30 20 - 50 300 - 1000	50 20 20 300 - 1000
Betriebs-temperatur	850 - 1000 °C	650 - 800 °C	≈ 950 °C	500 - 600 °C	≈ 950 °C
Leistungs-dichte	≤ 600 mW/cm²	≤ 1800 mW/cm²	≤ 400 mW/cm²	≈ 400 mW/cm²	≈ 500 mW/cm²
Bemerk-ungen	einfache Herstellung, sehr robust, hoher ohmscher Widerstand	sehr hohe Leistungsdichte, komplizierte Herstellung	einfacher Stackaufbau, hohe Lebensdauer, geringe Leistungsdichte	einfache Herstellung, sehr niedrige Betriebstemperatur, hoher Entwicklungsbedarf	keine Bipolarplatten, komplizierte Herstellung, rel. geringe Leistungsdichte
Hersteller	z.B. Staxera, Hexis	z.B. FZ Jülich	z.B. Siemens-Westinghouse (tubular)	z.B. TOFC/Risø	z.B. RollsRoyce

ABBILDUNG 3.6: Übersicht MEA-Stützkonzepte (eigene Darstellung aufbauend auf [Müc09], [Ott11], [Haa09])

Bei der MEA-Entwicklung existiert ein Trend hin zu Konzepten mit niedrigen Betriebstemperaturen, wie Anoden-gestützte Zellen (ASC) und vor allem metallisch-gestützte Zellen (MSC). Die Absenkung der Betriebstemperatur der SOFC bietet folgende Vorteile [Küh05]:

- reduzierte Kohlenstoffablagerung bei direkter interner Reformierung (DIR)
- weniger (Nach-) Sinterung und Schrumpfung während des Betriebs
- weniger thermische Spannung
- Einsatz metallischer Werkstoff (z.B. bei Interkonnektoren)

- Einsatz kostengünstiger Materialien bei peripheren Komponenten
- geringere Strahlungsverluste bzw. geringere Ansprüche an Isolierung
- kürzere Aufheizzeiten
- Verlangsamung von Degradationsmechanismen (z.B. Korrosion)

Demgegenüber stehen folgende Nachteile:

- Abwärme fällt auf niedrigerem Temperaturniveau an
- Temperaturniveau reicht ggf. nicht mehr für Wärmeauskopplung für Vergasungsprozesse
- benötigte Stack-/Dichtungsmaterialien sind noch nicht ausgereift

3.2.2 Stack

Mehrere Einzelzellen bestehend aus Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und Interkonnekt-Struktur zur Stromableitung und Gasführung werden unter Verwendung von Dichtungs- und Gasverteilungsstrukturen elektrisch und stofflich zu Zellstapeln, sogenannten Stacks, verschaltet. Für die apparatetechnische Auslegung der SOFC existieren hauptsächlich zwei geometrische Grundformen: Das röhrenförmig ausgeführte tubulare und das plattenförmig ausgeführte planare Design. Die Verfahrensaufgaben beider Konzepte bestehen vor allem in der Zu- und Abführung sowie sinnvollen Verteilung der Prozessströme über das Bauvolumen und der Abführung der bei geringen Zellspannungen von ca. 0,7V erzeugten elektrischen Leistung. Um dabei hohe Stromstärken zu vermeiden und technisch nutzbare Spannungen zu erhalten, werden die einzelnen Röhren bzw. Platten elektrisch seriell verschaltet. Bei planaren SOFC erfolgt die Verschaltung und Stromabführung im Allgemeinen über bipolare Platten, in denen die Luft- und Brenngaskanäle verlaufen. Bei tubularen SOFC erfolgt die Verschaltung und Stromabführung beispielsweise über einen Interkonnekt aus Nickelfilz, welcher entweder die Anode oder die Kathode einer Röhre mit der Anode einer benachbarten Röhre verbindet. Werden Anode und Kathode verbunden, handelt es sich um eine serielle Verschaltung zur Erhöhung der Klemmspannung. Eine Verbindung zwischen den Anoden bildet eine Parallelschaltung zur Erhöhung der Stromstärke. Eine weitere Variante stellt die serielle elektrische Verschaltung von Einzelzellen in Strömungsrichtung des Brenngases dar, die sogenannte Kaskadierung [Win02]. In den Abbildungen 3.7 und 3.8 sind Beispiele für planare und tubulare Stack-Konzepte inklusive wichtiger Eigenschaften dargestellt. Im Folgenden sind die grundlegende Funktionen eines Brennstoffzellen-Stacks zusammengefasst [Haa09], [Lin11]:

- Gaszu-/abführung sowie gleichmäßige Verteilung zu den Zellen (Manifolding)
- Gasverteilung innerhalb der Zellen
- Abdichtung der Einzelzellen
- mechanische Stabilität
- thermische/elektrische Isolation
- Kühlung der Zellen/Abwärmeabfuhr
- Erzielung anwendungstechnisch relevanter Klemmspannung durch serielle elektrische Verschaltung der Einzelzellen
- Stromabführung

Anhand folgender Aspekte können Stack-Konzepte unterschieden bzw. charakterisiert werden (Auswahl):

- Art/Bauform und Kanalstruktur/Strömungskonfiguration/ Bipolarplatte/Interkonnekt-Struktur
- MEA-Struktur
- Dichtungskonzept
- Art/Struktur Manifolding
- Kühlung/Abwärmeabfuhr
- Betriebstemperatur in Abhängigkeit der eingesetzten Materialien
- elektrische Verschaltung der Einzelzellen (seriell, parallel, kaskadiert)
- Art/Ort der Brennstoffkonditionierung

Das Design der Zelle bestehend aus MEA- und Interkonnekt-Struktur hat Einfluss auf die

- strömungsmechanischen,
- elektrischen,

3.2 Keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen - Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

- elektrochemischen,
- thermischen und
- mechanischen

Eigenschaften des Stacks [Sti06], [SK03]. Für die Strömungsführung innerhalb der Zellen kommen folgende Konfigurationen in Frage [Sti06]:

- Gleichstrom
- Gegenstrom
- Kreuzstrom
- speziell bei planaren Zellen:
 - Kreuzgleichstrom
 - Kreuzgegenstrom
 - Z-Anordnung
 - Serpentina-Anordnung
 - radiale Anordnung
 - spiral-Anordnung

Die Dichtungs- und Interkonnekt-Strukturen im Stack müssen die im Folgenden zusammengefassten Aufgaben erfüllen [Lin11], [Min95]:

- Dichtungen:
 - Verhindern der Durchmischung von Brennstoff und Luft
 - Verhindern von Brenngas-, Abgas- und Luftaustritt in die Umgebung
 - Verbinden der Komponenten
 - elektrische Isolierung der Zellen
 - Materialien: Glas, Glaskeramik, metallische Lote, Glimmer
- Interkonnekt-Struktur:
 - Zu- und Abfuhr von Brennstoff und Luft
 - Trennung der Gasräume
 - Stromableitung
 - Wärmeleitung, Homogenisierung des Temperaturprofils
 - mechanische Stabilität
 - Materialien: Metallische Interkonnektoren (Cr-Basis-Legierungen, ferritische Cr-reiche Stähle wie Crofer22), keramische Interkonnektoren (Perowskite auf Basis von Chromiten oder Titanaten)

Aus den zu erfüllenden Aufgaben resultieren Anforderungen an die Dichtungs- und Interkonnekt-Strukturen bzw. deren Materialien, wie [Lin11]:

- Dichtungen:
 - Stabil bei Betriebsbedingungen
 - Chemisch kompatibel mit Stack-Komponenten
 - Kostengünstig
- Interkonnekt-Struktur:
 - Oxidationsstabil unter Brenngas- und Luft-Atmosphäre
 - Bildung stabiler und schützender Deckschichten
 - Gasdicht
 - Gute Elektronen- und Wärmeleitfähigkeit
 - Angepasster Wärmeausdehnungskoeffizient
 - Gute Verarbeitungseigenschaften
 - Kostengünstig

Die Kühlung des Stacks, welche der Abfuhr der durch die elektrochemischen Reaktionen entstehenden Abwärme, der Homogenisierung der Feststoff-Temperaturverteilung sowie optional der Nutzung der Abwärme dient, kann realisiert werden durch [Tho02]:

- konvektive Kühlung über Prozessgase (vor allem mittels überstöchiometrischer Luftzuführung) und ggf. zusätzlich von den Prozessgasen getrennt zugeführte inerte Wärmeträgermedien

- radiative Kühlung (über die Oberfläche, innerhalb der Hochtemperaturisolierung an andere Komponenten wie den Reformier oder ggf. integrierte Verdampfer)
- reaktiv durch direkt/indirekt integrierte Reformierung (ggf. durch massiv erhöhte Zufuhr des zu reformierenden Brennstoffs)

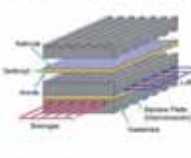
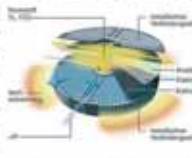
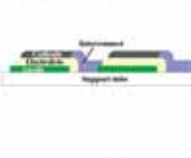
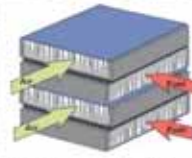
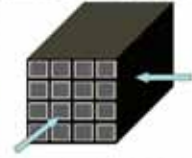
Stack-Design	<i>planar</i>	<i>planar zylindrisch</i>	<i>planar kaskadiert</i>	<i>mikro-planar</i>	<i>monolytisch</i>
Aufbau/Skizze					
wichtige Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Leistungsdichten + interne Reformierung + einfache Herstellung - große Dichtungsflächen - Thermospannungen 	<ul style="list-style-type: none"> + interne Reformierung + einfacher, kompakter Aufbau + wenig Dichtungsfläche + intrinsisches Wärmemanagement - geringe Leistungsdichte - Thermospannungen 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Brenngasausnutzung + interne Reformierung + wenig Dichtungsfläche + geringe Thermospannungen - geringe Leistungsdichte - hohe ohmsche Verluste 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Elektrodenfläche pro Volumen + sehr hohe Leistungsdichte + sehr kompaktes, robustes Design + Kostenreduktion durch Materialeinsparung + kurze Anfahrzeiten - erhöhte Druckverluste - komplizierte Herstellung 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Elektrodenfläche pro Volumen + sehr kompaktes, robustes Design + Kostenreduktion durch Materialeinsparung - hohe ohmsche Verluste - komplizierte Herstellung
typische Anwendungen	mikro-KWK, APU, portabel	mikro-KWK	dezentrale Energieversorgung	APU, mobil, portabel	APU, mobil, portabel
Hersteller/Entwickler (Auswahl)	CFCL, Delphi, DLR, FZJ, Staxera, Risø DTU	Sulzer/InDEC B.V. (Hexis)	RollsRoyce	NASA (bi-electrode-design), Stanford Univ., ETH	AIST Japan

ABBILDUNG 3.7: Übersicht planare SOFC-Stack-Konzepte (eigene Darstellung aufbauend auf [Müc09], [Fis08], [Haa09], [Lar03], [Win02], [RMMLNM⁺10], [YSS⁺07], [BMNSW05], [Eva10], [Sto10], [Lin11])

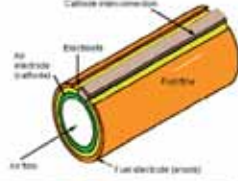



Stack-Design	<i>tubular</i>	<i>tubulare Flachzellen</i>	<i>kaskadiert tubular</i>	<i>mikro-tubular</i>
Aufbau/Skizze				
wichtige Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> + interne Reformierung + hohe Brenngasausnutzung + wenig Dichtungsflächen + geringe Thermospannungen - geringe Leistungsdichte - hohe ohmsche Verluste - komplizierte Herstellung - hohe Betriebstemperaturen 	<ul style="list-style-type: none"> + interne Reformierung + einfacher Aufbau + wenig Dichtungsfläche - geringe Leistungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Brenngasausnutzung + wenig Dichtungsfläche - geringe Leistungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> + wenig Dichtungsfläche + erhöhte Leistungsdichte + kurze Anfahrzeiten - lange Strompfade - aufwändige Zell- und Stackfertigung - komplexe Manifold- und Dichtungskonzepte
typische Anwendungen	KWK	KWK	KWK	mikro-KWK, APU, portabel
Hersteller/Entwickler (Auswahl)	Siemens-Westinghouse, Toto Ltd. Japan	Siemens-Westinghouse	Mitsubishi Heavy Industries	Acumentrics

ABBILDUNG 3.8: Übersicht tubulare SOFC-Stack-Konzepte (eigene Darstellung aufbauend auf [Müc09], [Fis08], [Haa09], [Lar03], [Win02], [BMNSW05], [Lin11])

Bei der Stack-Entwicklung existiert ein Trend hin zu Konzepten mit Mikrostrukturen, vor allem bei Anwendungen, bei denen kurze Startzeiten eine wichtige Rolle spielen. Die Verwendung von Mikrostrukturen bietet folgende Vorteile [GSP⁺10]:

- hohe Leistungsdichte
- verbessertes Oberflächen zu Volumenverhältnis sowohl bezüglich aktiver Fläche als auch Außenfläche
- verringerte interne Widerstände bei geringerer Betriebstemperatur (u.a. wegen sehr dünnem Elektrolyt)
- verringerter Materialeinsatz
- allgemein verbessertes Wärme- und Stoffaustausch
- verkürzte Startzeit, schnellere Lastwechsel möglich
- verbesserte Reaktivität der katalytisch aktiven Materialien

Demgegenüber stehen folgende Nachteile:

- ggf. erhöhter Druckverlust
- nur kleine aktive Abschnitte/Platten realisierbar
- ggf. erhöhter Fertigungsaufwand
- nur geringe Leiterquerschnitte für Stromabtransport realisierbar

3.3 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Systeme mit integrierter Nutzung von Kohlenwasserstoffen

Der Brennstoffzellenstapel (Stack) bildet zusammen mit peripheren Komponenten und Anlagenteilen (Balance of Plant (BoP)) das Brennstoffzellensystem, welches bei Hochtemperaturbrennstoffzellen fast vollständig in einem thermisch isoliertem Gehäuse, der sogenannten Hotbox, untergebracht ist. Die BoP-Komponenten dienen vor allem der Einstellung der für den Betrieb der Brennstoffzelle beispielsweise hinsichtlich Wirkungsgrad und Lebensdauer optimalen Betriebszustände und Randbedingungen. Dafür müssen innerhalb des Systems verschiedene Medienströme gefördert, aufbereitet und umgesetzt sowie elektrische und thermische Energieströme transportiert bzw. ausgetauscht werden [Fin05], [HMR06], [Lar03]. Aufbau und Auslegung des Systems werden vor allem durch das Anwendungs- bzw. Einsatzgebiet bestimmt. Wichtige Aspekte können dabei das Verhältnis zwischen abgegebener elektrischer und thermischer Leistung, das dynamische Verhalten, die elektrische Konditionierung sowie die Kompaktheit der Anlage sein. Für den Kraftwerkeinsatz müssen Brennstoffzellensysteme folgende Anforderungen erfüllen (Auswahl) [Win02], [Spl11]:

- Hoher Systemwirkungsgrad
- Hohe Leistungsdichte
- Flexibler Brennstoffeinsatz
- Möglichst hohes Abwärmepotentialniveau (z.B. für KWK-Anwendungen)
- Ausreichend hohe Standzeit
- Systemintegration mit schneller Regelfähigkeit
- Kurze Anfahrzeit, schnelle Lastwechsel
- gutes Teillastverhalten
- Geringe CO₂-/Schadstoffemissionen
- Marktfähiger Preis

Wie bereits erwähnt, können Brennstoffzellensysteme vor allem nach ihren Anwendungs- bzw. Einsatzgebieten unterschieden werden, welche unmittelbar mit dem eingesetzten Brennstoff und der Leistungsklasse verknüpft sind [Bos10], [Hen07], [Sch03a], [Haa09], [HMR06]:

- stationäre Anwendungen
 - zentrale/dezentrale Kraft-Wärme-(Kälte)-Kopplung (KWKK), Mikro-Gasturbinen-Anlagen, zukünftig ggf. Gas- und Dampf (GuD)-Anlagen/IGCC
 - Erdgas/Biogas, Flüssiggas, feste Brennstoffe (Kohle, Biomasse)
 - 1kW bis > 1MW
- mobile Anwendungen

- Auxiliary Power Unit (APU), zukünftig ggf. Range Extender/Antrieb PKW/LKW/Schiffe
- Benzin/Diesel, Erdgas, Flüssiggas
- 1kW bis 250kW
- portable Anwendungen
 - Energieversorgung Camping, portable Notstromversorgung, mobile computing, mobile Kommunikation
 - Flüssiggas, Alkohole
 - 50W bis 5kW

Zusammengefasst können Brennstoffzellensysteme nach folgenden Kriterien eingeordnet bzw. unterschieden werden:

- Anwendungs- und Einsatzgebiete
- eingesetzter Brennstoff
- Leistungsklasse und Wirkungsgrad (elektrisch/thermisch)
- Brennstoffaufbereitung/-reinigung (Entschwefelung, etc.)
- Art und Ort der Brennstoffumwandlung (Vergasung, Reformierung, etc.)
- Druckniveau (atmosphärisch/druckaufgeladen)
- Stack-Design/-Kühlung (Luftüberschuss, integrierte Reformierung, etc.)
- Integrationsgrad (baulich, stofflich, thermisch)
- Art der Abwärmenutzung
- Abgasnutzung/-behandlung (Nachverbrennung, CO₂-Abscheidung, etc.)
- Peripherie/Balance of Plant (Gasförderung, Gasvorwärmung, etc.)
- Dynamisches Verhalten (Startverhalten, Laständerungen, etc.)

Wie in Abbildung 3.9 dargestellt, kann das Brennstoffzellensystem in Subsysteme unterteilt werden, welche jeweils bestimmte Teilaufgaben, wie die Brennstoffaufbereitung (Vergasung/Reformierung), die Konditionierung der Reaktionsgase, die Verwertung und ggf. Rückführung der Abgase, die elektrische Konditionierung, wie z.B. Netzeinspeisung über Wechselrichter oder die energetische Nutzung der Abwärme, erfüllen. Die Subsysteme sind untereinander stofflich und thermisch stark gekoppelt. Über die Systemgrenze werden Nutzenergieströme, wie elektrischer Strom, Wärme z.B. in Form von Nah-/Fernwärme oder Prozessdampf für Vergasung/Reformierung und Stoffströme, wie Abgas, Abluft, CO₂, Wasser, wärmeaufnehmende (Arbeits-)Medien abgeführt. Zugeführt werden können Wärme für Vergasung/Reformierung sowie Stoffströme, wie Brennstoff, Luft, Vergasungs-/Reformierungsmittel und wärmeaufnehmende (Arbeits-)Medien. Zusammengefasst können SOFC-Systeme in folgende Subsysteme unterteilt werden:

- Brennstoffversorgungssystem
- Brennstoff-Aufbereitung/-Reinigung/-Konditionierung
- Luft-Bereitstellung/-Versorgung/-Konditionierung
- Stack inkl. thermischer Isolierung und Gehäuse
- Elektrische Konditionierung/Netzeinspeisung
- Steuerung/Regelung/Sicherheitstechnik
- Abgassystem/Abgasbehandlung
- Nachgeschaltete Kreisläufe/Abwärmenutzung

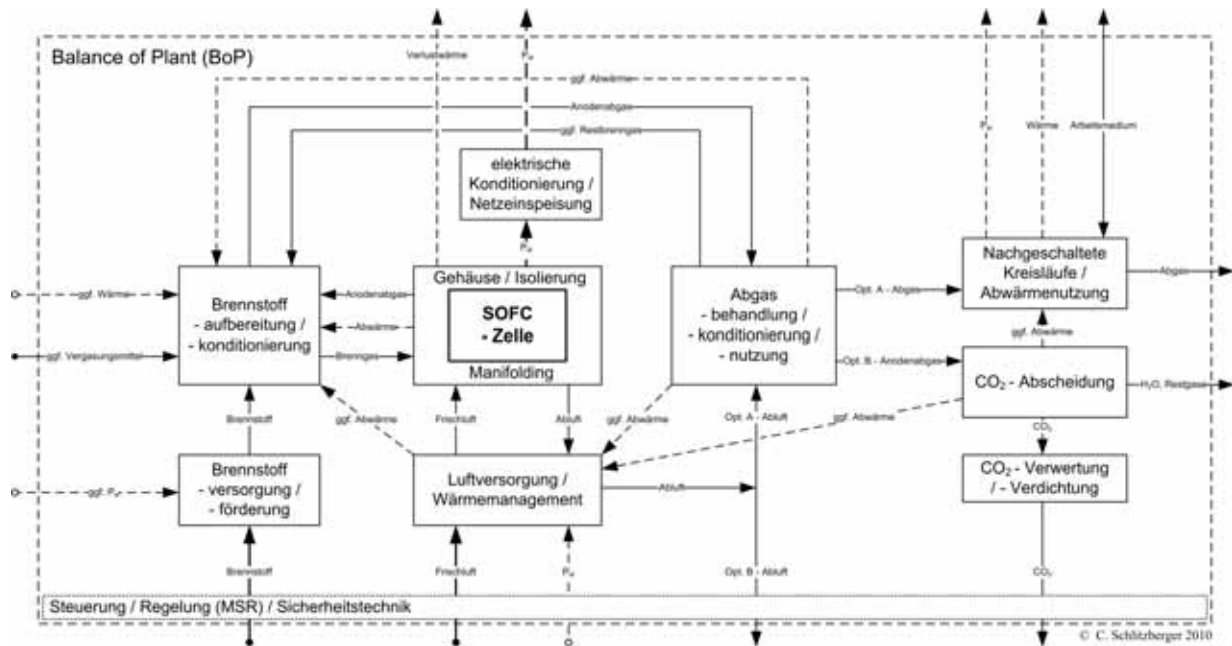


ABBILDUNG 3.9: Prinzipschema von kombinierten SOFC-Systemen inkl. Subsystemen zur Nutzung von Kohlenwasserstoffen (eigene Darstellung aufbauend auf [HMR06], [Fin05], [SK03])

Die in Abbildung 3.9 dargestellten Subsystem setzen sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- SOFC-Stack inkl. thermischer Isolierung / Gehäuse
- Reformierungs-/Vergasungsreaktor
- Brennstoff-/synthesegasreinigung und ggf. Aufbereitung (z.B. Entschwefelung)
- Komponenten zur Fluidförderung: Gebläse/Verdichter/Injektoren/Pumpen
- (Hochtemperatur-)Wärmeübertrager zur Gasvorwärmung/ -abkühlung
- ggf. (katalytische) Nachbrennkammer
- Komponenten zur elektrische Konditionierung (z.B. Wechselrichter)
- Sensoren / Aktoren / Steuergeräte

zusätzlich ggf.:

- (Mikro-) Gasturbine / Expander
- Wärmeübertrager zur externen Wärmeauskopplung (KWK)
- Dampfkreislauf (Rankine Cycle (RC), Organic Rankine Cycle (ORC))
- ggf. Komponenten zur CO_2 -Abscheidung (z.B. Kondensator für Anodenabgas, H_2 -Membrane)

Der für den Systemaufbau wesentlichste Aspekt stellt die Art und der damit verbundene Ort der Brennstoffumwandlung dar. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, existieren in Abhängigkeit vor allem der Eigenschaften der eingesetzten Brennstoffe sowie der Anforderungen an das System, wie z.B. Bauraum und dynamisches Verhalten, verschiedene Möglichkeiten für die Kombination und Anordnung von Brennstoffkonditionierung und SOFC [Ole09], [HMR06], [Bra02b], [Lar03] (vergleiche Abbildung 3.10):

- Direkte interne Reformierung (direkt internal reforming (DIR)) mit/ohne Vorreformierung:
 - Reformierung niedriger Kohlenwasserstoffe in der katalytisch aktiven Anode unter direkter Verwendung der SOFC-Abwärme
 - Reformierung mittels durch elektrochemische Umsetzung entstehendem H_2O und CO_2 sowie ggf. teilrezirkuliertem Anodenabgas (AAGR)
 - direkte Kühlung der SOFC durch endotherme Reformierung
 - Erzielung hoher Systemwirkungsgrade durch Abwärme- und Abgasnutzung für Reformierung und verringerten Kühlluftbedarf (periphere Verbräuche)
 - Realisierung sehr kompakter Systeme möglich

- ggf. Vorreformierung von höheren Kohlenwasserstoffen notwendig
- ggf. hohe Temperaturgradienten innerhalb der Zelle
- Gefahr von Rußbildung auf der Anode
- Indirekte interne Reformierung (indirect internal reforming (IIR)):
 - Reformierungsreaktor ist in Stack-Struktur integriert oder befindet sich im thermischen Kontakt mit dem Stack
 - Reformierung mittels Wasserdampf/Kohlendioxid ggf. zugeführt mittels teilrezirkuliertem Anodenabgas (AAGR)
 - indirekte Kühlung der SOFC durch endotherme Reformierung
 - Erzielung hoher Systemwirkungsgrade durch Abwärme- und Abgasnutzung für Reformierung und verringerten Kühlluftbedarf (periphere Verbräuche)
 - ggf. hohe Temperaturgradienten innerhalb der Zelle/Stack
 - ggf. komplexe Stack-Struktur notwendig
 - komplexes Systemverhalten durch thermisch und stofflich gekoppelte Reaktoren (u.a. Gefahr von Rußbildung bei Lastwechseln)
- Indirekte Reformierung (indirect reforming (IR)):
 - Reformierungs-/Vergasungsreaktor sind räumlich voneinander getrennt (kein direkter Kontakt)
 - Übertragung der SOFC-Abwärme zu Reformierungs-/Vergasungsreaktor mittels in SOFC und Reaktor integriertem Wärmeverschiebesystems
 - Reformierung mittels Wasserdampf/Kohlendioxid ggf. zugeführt mittels teilrezirkuliertem Anodenabgas (AAGR)
 - indirekte Kühlung der SOFC durch endotherme Reformierung
 - Erzielung hoher Systemwirkungsgrade durch Abwärme- und Abgasnutzung für Reformierung und verringerten Kühlluftbedarf (periphere Verbräuche)
 - komplexe Stack-/Systemstruktur notwendig
 - komplexes Systemverhalten durch thermisch und stofflich gekoppelte Reaktoren (u.a. Gefahr von Rußbildung bei Lastwechseln)
- externe Reformierung (external reforming (ER)):
 - Wärmeeintrag in von SOFC räumlich getrennten Reformierungs-/Vergasungsreaktor mittels in Reaktor integrierter Brennkammer (Nachverbrennung Anoden- und Kathodenabgas) oder Abgaswärmeübertrager
 - Reformierung mittels Wasserdampf/Kohlendioxid ggf. zugeführt mittels teilrezirkuliertem Anodenabgas (AAGR)
 - Erzielung hoher Systemwirkungsgrade durch Abwärme- und Abgasnutzung für Reformierung
 - komplexe Stack-/Systemstruktur notwendig
 - komplexes Systemverhalten durch indirekt thermisch und stofflich gekoppelte Reaktoren (u.a. Gefahr von Rußbildung bei Lastwechseln)
- Partielle Oxidation (POx) / Autotherme Reformierung (ATR):
 - Wärmebereitstellung für endotherme Reformierung mittels Teilverbrennung des Brennstoffs (reduzierter Systemwirkungsgrad)
 - Reformierung mittels Sauerstoff/Luft (POx) und ggf. zusätzlich Wasserdampf/Kohlendioxid (ATR)
 - kompakter Systemaufbau
 - gutes dynamisches Systemverhalten

In Abhängigkeit von Art und Ort der Reformierung/Vergasung existieren verschiedene Optionen für die Bereitstellung sowie die Förderung des Reformierungs-/Vergasungsmittels [Ole09], [Bra02b], [Lar03], [Die11] (Auswahl):

- Förderung der Umgebungsluft in POx-/ATR-Reaktor mittels Gebläse/Verdichter
- Förderung von Wasserdampf/Kohlendioxid mittels Gebläse/Verdichter oder unter Verwendung des ggf. vorhandenen Vordrucks (z.B. CO₂-Pipeline)
- Förderung von Frischwasser mittels Pumpe und anschließende Verdampfung
- Kondensation des im (Anoden-) Abgas enthaltenen Wasserdampfs, Rückführung des Kondensats mittels Pumpe und anschließende Kondensatverdampfung

3.3 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Systeme mit integrierter Nutzung von Kohlenwasserstoffen

- Teilrezirkulation von gekühltem und nach Förderung wieder erwärmtem Anodenabgas (AAGR) mittels Niedertemperatur-Gebläse/Verdichter
- Teilrezirkulation von heißem Anodenabgas (AAGR) mittels Hochtemperatur-Gebläse/Verdichter
- Teilrezirkulation von heißem Anodenabgas (AAGR) mittels Injektor unter Ausnutzung des Vordrucks der Brenngase (z.B. Flüssiggasflaschen)

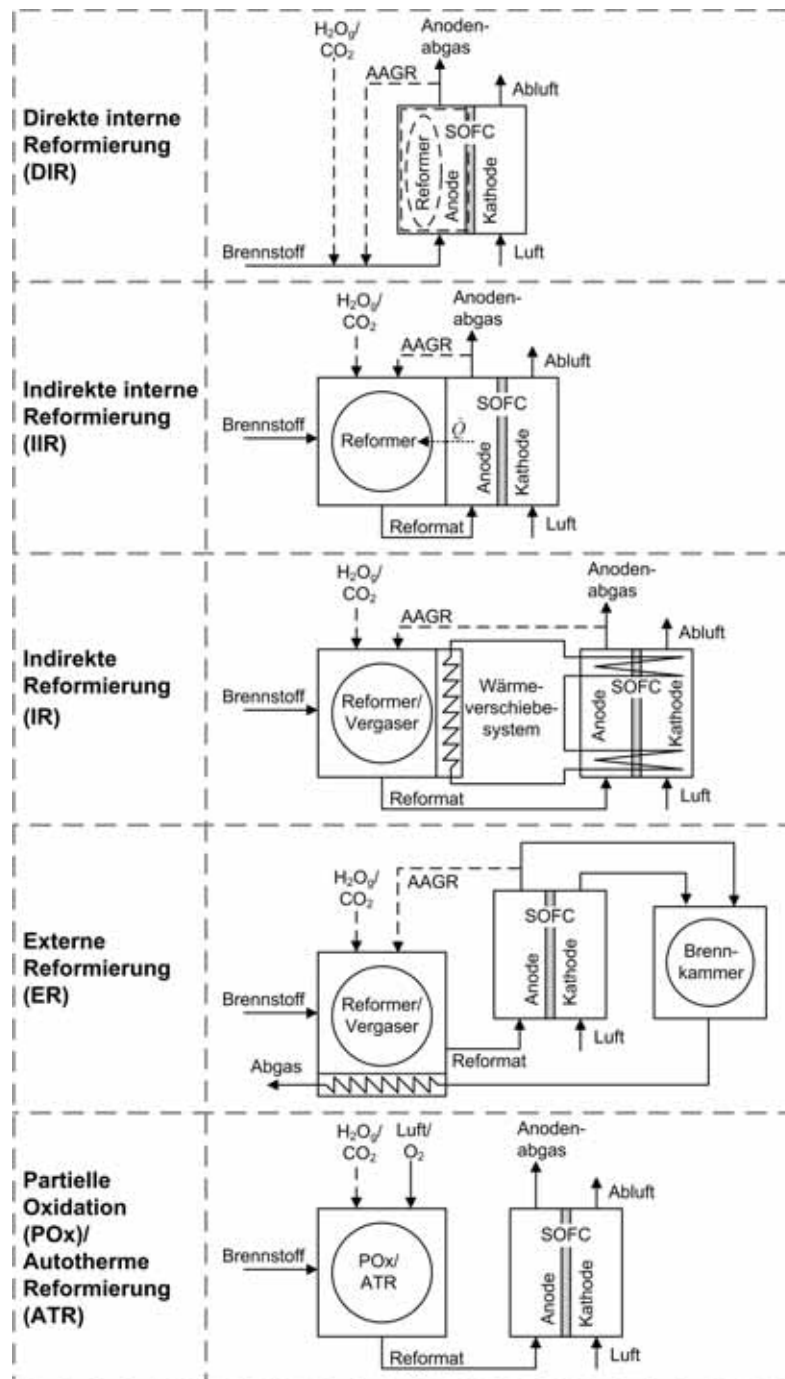


ABBILDUNG 3.10: Optionen für die Kombination und Anordnung von Brennstoffkonditionierung und SOFC (eigene Darstellung aufbauend auf [Ole09], [HMR06], [Bra02b], [Lar03])

In den folgenden Tabellen wird eine Übersicht über bereits realisierte sowie in Entwicklung befindliche SOFC-Systeme bzw. Systemkonzepte und deren wichtigsten Merkmale gegeben.

Hersteller/Entwickler (alphab.)	Anwendung	Leistung (elektr.)	Brennstoff	Stack- Design	Brennstoff- konditionierung	Abgasbehandlung	Quelle
Adaptive Materials ALPPs	portabel APU	150 W 1,5 -100 kW	Propan Diesel, Kerosin	mikrotubular mikrotubular	(k.A.) ATR	Nachverbrennung Nachverbrennung	[Sin06] [Wan05]
Ceres Power	dez. KWK	1 kW	Erdgas	planar	Dampfreformierung	Nachverbrennung	[Lea11]
CFCL GmbH	dez. KWK	2 kW	Erdgas	planar	DIR	Nachverbrennung	[Fög09], [HK10]
CUTECH gGmbH	dez. KWK	0,5 kW	Propan	planar	externe Reformierung mit AAGR	Nachverbrennung	[Die11]
DELPHI	APU	2,16 kW	Methan	planar	AAGR-Reformierung	Nachverbrennung	[HK10]
DLR Institut für Techn. Thermodynamik	dez. KWK	100 kW	Erdgas	planar	DIR mit Vorreformierung	Nachverbrennung/ Gasturbine	[Leu11]
Forschungszentrum Jülich	KWK	20 kW	Methan	planar (ASC)	Vorreformierung/DIR	Nachverbrennung	[BDPS11]
Hexis	dez. KWK	1 kW	Erdgas	planar zylindrisch	Dampfreformierung	Nachverbrennung	[Mai11]
Kyocera/Tokyo Gas	dez. KWK	700 W	Stadtgas	integrated planar/ segmented-in-series	Dampfreformierung	Nachverbrennung	[Yos11a]
Mitsubishi Heavy Industries	dez. Energievers.	200 kW	Erdgas	tubular	IIR mit AAGR	Nachverbrennung/ Gasturbine	[Yos11b]
Rolls Royce	KWK	250-1000 kW	Erdgas	integrated planar/ segmented-in-series	IIR/DIR mit AAGR	Nachverbrennung/ Gasturbine	[Tra06], [AC] ⁺ 07]
Siemens Westinghouse	dez. KWK	220 kW	Erdgas	tubular	IIR mit Vorreformierung	Nachverbrennung/ Mikro-Gasturbine	[Net05a]
Technische Universität München	dez. KWK	40 kW	Biomasse (Holz)	planar/tubular	allotherme Vergasung	Nachverbrennung/ Mikro-Gasturbine	[Kar06b], [Kar06a]
Vaillant	dez. KWK	1 kW	Erdgas	planar	CPOX	Nachverbrennung	[WL10],[HK10]
VTT / Versa Power Systems	KWK	10 kW	Erdgas	planar	Vorreformierung/ DIR mit AAGR	Nachverbrennung	[Hal11]
WATT Fuel Cell/ NanoDynamics	portabel	300 W	Propan	Mikrotubular	POX	Nachverbrennung	[FRA ⁺ 07]
Wärsiltiär	KWK	20 kW	Erdgas	planar	Vorreformierung/DIR	Nachverbrennung	[Han08]

TABELLE 3.1: In Entwicklung befindliche/realisierte SOFC-Systeme (Auswahl)

Entwickler (alphab.)	Anwendung	Leistung (elektr.)	Brennstoff	Stack- Design	Brennstoff- konditionierung	Abgasbehandlung	Quelle
Carleton University Kanada	KWK	500 kW	Methan	planar	Vor- reformierung/DIR	Nachverbrennung/ ORC	[ASDH10]
Centre for Sustainable Technologies Northern Island	dez. KWK	250 kW	Biomasse (Miscanthus)	planar	autotherme Vergasung	Nachverbrennung/ Gasturbine	[MWMR ⁺ 11]
Delft University of Technology	dez. KWK	5 kW	Biomasse (Holz)	tubular	autotherme Vergasung	Nachverbrennung	[Liu11]
Delft University of Technology	dez. KWK	30 MW	Biomasse (Holz)	planar	autotherme Vergasung	Nachverbrennung/ Gasturbine	[Too11]
Dublin Institute of Technology	dez. KWK	110 kW	Biomasse	tubular	allotherme Vergasung	Nachverbrennung	[DRK10]
EMPA Schweiz	dez. KWK	5 kW	Methan	planar	IIR-Dampf- reformierung	Nachverbrennung	[KDO09]
Inha University Korea	KWK	≈ 1 MW	Methan	planar	IIR mit AAGR	CO ₂ -Abscheidung/ Gasturbine	[PKSL11]
Institute of Nuclear Energy Research Taiwan	dez. KWK	1 kW	Ethanol	planar	externe Dampf- Reformierung	Nachverbrennung	[Hon11]
Massachusetts Institut of Technology	GuD	≈ 700 MW	Erdgas	planar	IIR mit AAGR	CO ₂ -Abscheidung/ Gasturbine	[AIB10]
North China Electric Power University Beijing	GuD	≈ 3 MW	Methan	planar	DIR	CO ₂ -Abscheidung/ Gasturbine	[Dua11]
Politecnico di Milano	IGCC/KWK	≈ 500 MW	Kohle	planar	autotherme Vergasung	Nachverbrennung/ Gas- und Dampfturbine	[Rom11]
Technical University of Denmark	dez. KWK	290 kW	Biomasse (Holz)	planar	autotherme Vergasung	Nachverbrennung/ Mikro-Gasturbine	[BM11]
Toyohashi University of Technology Japan	dez. Energievers.	≈ 600 kW	Methan planar	seriell	IR mit AAGR	CO ₂ -Abscheidung/ Gasturbine	[ATS ⁺ 07]
University of Cagliari Italien	dez. Energievers.	200-500 kW	Methanol	k.A.	IR-Dampf- reformierung	Nachverbrennung/ Gasturbine	[CT09]
University of California	IGCC/KWK	≈ 225 MW	Kohle	planar	katalytische Dampfvergasung	CO ₂ -Abscheidung/ Gas- und Dampfturbine	[Rao10]
University of Genoa Italien	dez. Energievers.	500 kW	Methanol/ Kerosin	planar	IR-Dampf- reformierung	Nachverbrennung/ Gasturbine	[STMM10]
US National Energy Technology Laboratory	KWK	100 MW	Kohle	planar	autotherme Vergasung	CO ₂ -Abscheidung/ Gasturbine	[Van11]

TABELLE 3.2: In Entwicklung befindliche SOFC-System-Konzepte (Auswahl)

4 Entwicklung eines hochintegrierten SOFC-Konzepts

Aufbauend auf den in Kapitel 2 vorgestellten Grundprinzipien sowie dem in Kapitel 3 zusammengefassten Stand der Technik und Forschung wird im folgenden Kapitel die methodische Konstruktion und Auslegung eines entsprechenden SOFC-Stack- und System-Designs aufgezeigt. Hierfür werden zunächst die für die systematische Entwicklung eines entsprechenden SOFC-Stack- und System-Konzepts notwendigen Grundlagen, Randbedingungen und Zusammenhänge sowie geeignete Vorgehensweisen aufgeführt und anschließend mit dem Ziel der Konzipierung eines in Bezug auf die ausgehende Zielsetzung optimal geeigneten, detaillierten Designs angewendet. Am Ende des Entwicklungsprozesses stehen eine den Anforderungen entsprechende Geometrie für ein baulich, stofflich und thermisch hochintegriertes SOFC-Stack-Design zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen sowie, abhängig vom Aggregatzustand des eingesetzten Brennstoffes, erste Entwürfe für den geometrischen Aufbau des Gesamtsystems.

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

Der Entwicklungs- und Konstruktionsprozess ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl zu lösender Probleme sowie zu beachtender Randbedingungen und Einflussfaktoren. Die zur Entwicklung und Konstruktion technischer Systeme angewandte Methodik muss diese Aspekte berücksichtigen, um den Anforderungen an das System im späteren Einsatz gerecht zu werden. Methodisches Entwickeln und Konstruieren bzw. Konstruktionsmethodik beinhaltet ein geplantes Vorgehen mit konkreten Handlungsanweisungen, welche auf Erkenntnissen der Konstruktionswissenschaften, der Denkpsychologie sowie Erfahrungen bei verschiedensten Anwendungen basieren. Durch geordnetes schrittweises Vorgehen, aufbauend auf einer Problem- und Aufgabenstrukturierung, ergibt sich eine Rationalisierung des Entwicklungs- und Konstruktionsprozesses, wobei Anwendungsmöglichkeiten für bereits bewährte Lösungen erkannt und angewendet sowie Lösungen nicht zufallsbedingt erzeugt werden [PBFG07], [VDI93]. Das grundsätzliche Vorgehen beim methodischen Entwickeln und Konstruieren kann von einem allgemeinen Problemlösungsprozess abgeleitet werden, welcher stets einen Zusammenhang zwischen Zielsetzung, Planung, Durchführung und Kontrolle herstellt [VDI93]. Nach [VDI93] kann ein systematischer Problemlösungsprozess in folgende Abschnitte untergliedert werden:

- Problemanalyse
- Problemformulierung
- Systemsynthese (Erkennen und Entwickeln verschiedener Lösungsansätze)
- Systemanalyse (Analyse des Lösungsfeldes bezüglich Informationen und Kriterien zur Lösungsauswahl)
- Beurteilung und Entscheidung

Bei der Abarbeitung des Problemlösungsprozesses ist es wichtig, die aufgeführten Vorgehensschritte mehrmals, in sich wiederholenden oder teilweise wiederholenden, systemtechnischen Problemlösungszyklen zu durchlaufen, um dabei zum Einen das Informationsniveau anzuheben und zum Anderen die Rückkopplungen zwischen den Schritten in beiden Richtungen berücksichtigen zu können. Für einen bezüglich des Erreichens der geforderten Randbedingungen erfolgreichen Abschluss des Problemlösungsprozesses ist weiterhin die Unterteilung des Gesamtproblems sowie des Lösungswegs in Teilprobleme und parallellaufende Lösungswege und das abschließende Zusammenfügen zu einer Gesamtlösung des Gesamtproblems entscheidend [VDI93].

Aufbauend auf dem generellen Vorgehen bezüglich eines Problemlösungsprozesses können allgemein anwendbare Vorgehensweise beim Entwickeln und Konstruieren abgeleitet werden. Eine entsprechende Methodik wird zum Beispiel in der VDI-Richtlinie 2221 „Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme und Produkte“ [VDI93] vorgestellt.

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

In der vorliegenden Arbeit werden bei der Bearbeitung des Problemlösungsprozesses folgende Arbeitstechniken angewendet:

- Organisation/Strukturierung des Prozesses durch
 - Ablaufdiagramme mit Einflussfaktoren/Beziehungssystemen/Randbedingungen/Problemen/kritischen Faktoren/Beschreibung des Konstruktionsprozesses
 - Mindmaps
- Darstellung/Strukturierung des Lösungsraums durch Morphologische Kästen
- Vorbereitung der Entscheidungsfindung durch
 - Qualitative und quantitative Beschreibung der Zusammenhänge, Einflussfaktoren sowie deren Rückkopplungen
 - Diskussion der Vor- und Nachteile der Teillösungen sowie der möglichen Kombinationen der Teillösungen zur Gesamtlösung bzw. dem zu entwickelnden technischen System

Ein auf das vorliegende Problem der Konstruktion und Auslegung eines SOFC-Stacks und -System anwendbarer, systematischer Problemlösungszyklus ist in Anlehnung an [VDI93], [PBFG07] und [Reu09] in Abbildung 4.1 dargestellt:

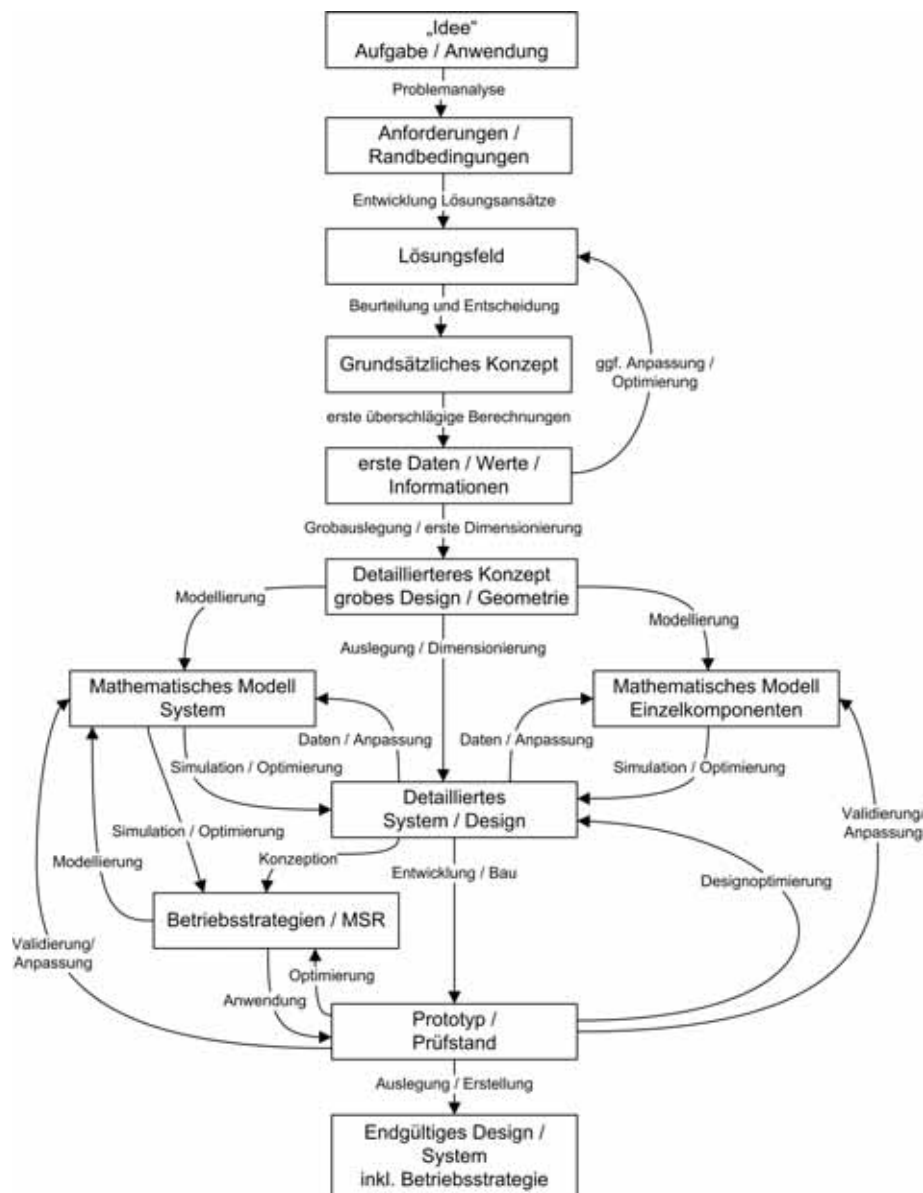


ABBILDUNG 4.1: Vorgehen systematisches/methodisches Konstruieren anwendbar auf SOFC-Stack (eigene Darstellung aufbauend auf [VDI93], [Reu09])

In dieser Arbeit werden dabei nicht alle in Abbildung 4.1 aufgeführten Problemlösungsschritte behandelt, sondern lediglich die folgenden:

- Formulierung Idee/Ziel
- Ausarbeitung und Beschreibung der allgemeinen Konzeption
- Erarbeitung/Recherche von Randbedingungen, Einflussfaktoren, Beziehungssystemen, etc.
- Erarbeitung einer Lösungsmatrix
- Durchführung erster Auslegungsrechnungen
- Design-Auswahl aus verschiedenen Möglichkeiten
- Erstellung detailliertes Design
- Erste Analyse und Bewertung des Designs

Eine Detailoptimierung basierend auf CFD-Simulationen und praktischen Tests sowie die Entwicklung dynamischer Betriebsstrategien inklusive Mess- und Regelungstechnik erfolgt in parallelen oder nachfolgenden Arbeiten (vergl. Kapitel 7).

Bezüglich der erwähnten Aufgliederung des Gesamtproblems in Teilprobleme kommen für die Realisierung eines chemischen/elektrochemischen Verfahrens, wie das zu entwickelnde SOFC-System, folgende Disziplinen und Themenfelder in Frage [Sch03a]:

- **Disziplinen**

- Stofftransport
- Wärmetransport
- Ladungstransport
- Kinetik
- Thermodynamik
- Werkstoffkunde
- Konstruktion

- **Themenfelder**

- Verfahrenstechnik
- Reaktionstechnik
- Prozesstechnik
- Sicherheitstechnik
- Anlagentechnik
- Mess- und Regeltechnik

Als Vorbereitung für die detaillierte Konstruktion und Auslegung des Stacks sowie des Systems müssen zunächst Ziele und Anforderungen ermittelt und definiert werden. Aus den Anforderungen bezüglich der eigentlichen Anwendung können stufenweise sich untereinander beeinflussende Unterziele und schließlich Auslegungsgrößen abgeleitet werden. Dieser allgemeingültig anwendbare Prozess führt in letzter Konsequenz zu einer detaillierten geometrischen Auslegung. Für das in dieser Arbeit entwickelte SOFC-Konzept lassen sich die Anordnungen und die daraus resultierenden Auslegungsziele wie in Abbildung 4.2 dargestellt gliedern und priorisieren.

Zusammengefasst sind die Ziele der folgenden SOFC-System-Entwicklung unter Erfüllung der geforderten Anforderungen:

- Detailauslegung des kombinierten SOFC-Reformer-Reaktors
- Detailauslegung der Peripheriekomponenten
- Abstimmung des Zusammenspiels des SOFC-Reformer-Reaktors mit Peripheriekomponenten und untereinander

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

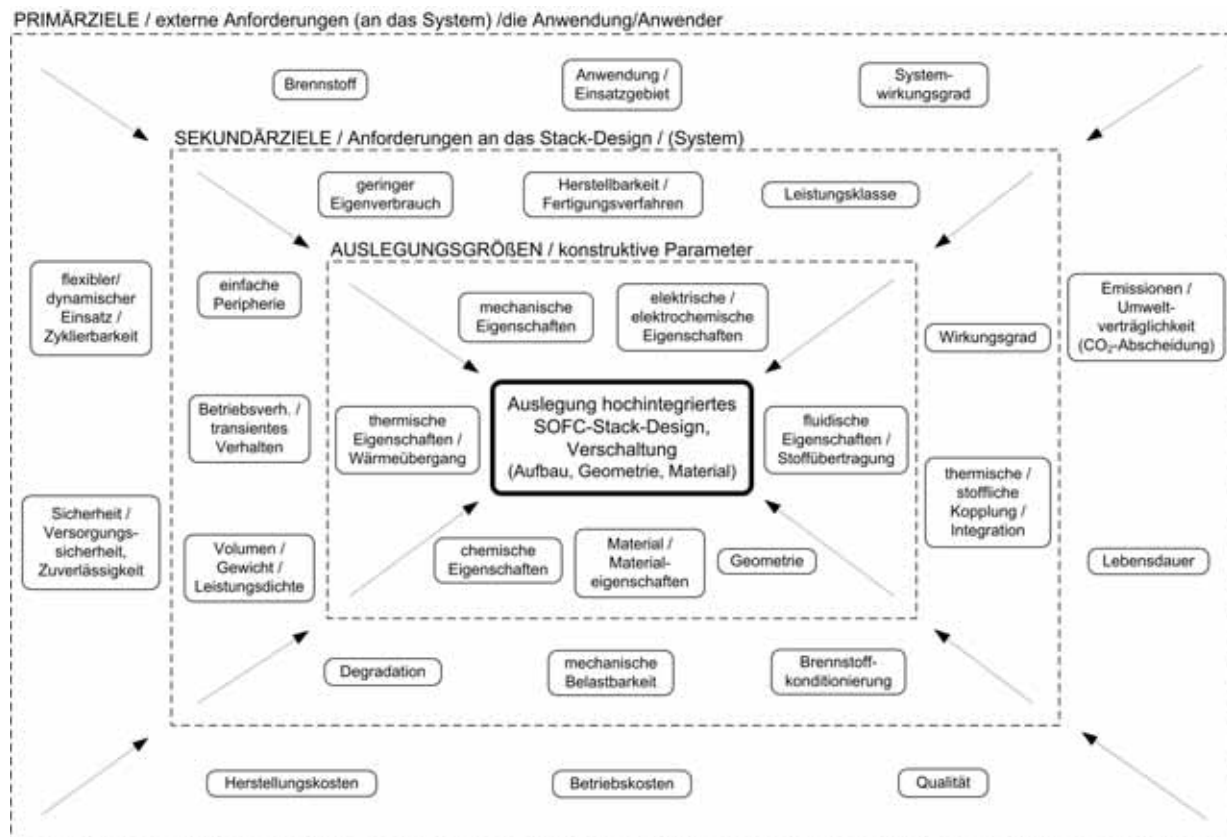


ABBILDUNG 4.2: Ziele/ Anforderungen bezüglich SOFC-Stack-/System-Auslegung

4.1.1 Methodische SOFC-Stack-Auslegung

Abgeleitet von dem eingangs beschriebenen allgemeinen Vorgehen in Bezug auf die systematische Entwicklung eines SOFC-Systems erfolgt zunächst die konkrete methodische Konstruktion und Auslegung des SOFC-Stacks als Basis und wesentliche Komponente des später auszulegenden Gesamtsystems. Als Grundlage für den Konstruktionsprozess dienen die wichtigsten einen Stack charakterisierenden Eigenschaften und Parameter [OCSK09], [Sch03a]:

- Allgemeine Stack-Performance (Spannungs-Stromstärke-Kennlinie, Leistungsdichte)
- Reaktionskinetische Eigenschaften (Aktivierungsüberspannung, etc.)
- Elektrische Eigenschaften (elektrische/ionische Leitfähigkeit, Kontaktwiderstände, etc.)
- Massentransport (Diffusion, Konvektion, Gasverteilung und -durchmischung)
- Parasitäre Verluste (unerwünschte Nebenreaktionen, Undichtigkeiten)
- Struktur der Elektroden (Porosität, Leitfähigkeit, Form)
- Eigenschaften/Struktur Katalysatoren (Dicke, Porosität, Partikelgröße, aktive Oberfläche, etc.)
- Struktur der Gasverteilung (Druckverlust, Gasverteilung, etc.)
- Lebensdauer (Degradation, Zyklierbarkeit, dynamisches Verhalten, Korrosion, etc.)

Folgende kritischen Aspekte sind bei der Stack-Auslegung besonders zu beachten:

- Dichtung
- Wärmeverluste/Isolation
- Druckverlust
- Kühlung
- Stromabfuhr/-fluss
- mechanische Stabilität

- thermische Spannungen/Temperatur-Verteilung
- elektrische/elektrochemische Verluste
- Degradation (chemisch/elektrochemisch)
- Aufheizung/Anfahren
- Verunreinigungen/Katalysator-Vergiftung
- interne Reformierung/Kühlungseffekt
- Rußbildung

Aufgrund der Tatsache, dass die zur entsprechenden Konditionierung von Kohlenwasserstoffen für den Einsatz in SOFC-Systemen notwendige Reformierung entweder direkt (direkte interne Reformierung (DIR)) oder indirekt (indirekte interne Reformierung (IIR)) in den SOFC-Stack integriert werden soll (vergl. Kapitel 2), sind auch die für die Auslegung von chemischen Reaktoren relevanten Eigenschaften und Parameter im Konstruktionsprozess zu beachten. Neben der Stack-internen Reformierung können je nach Systemgestaltung noch chemische Reaktoren für die Vorreformierung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe oder für die Abgasbehandlung (z.B. Shift- und Membran-Reaktoren) zum Einsatz kommen. Bei der Auslegung chemischer Reaktoren müssen zunächst folgende Aspekte betrachtet werden [Hag04]:

- Wahl eines geeigneten Reaktortyps (Aufbau, Anordnung, Betriebsweise, etc.) für die gewünschten Reaktionen
- Abmessungen des Reaktors (Raumzeit, Raumgeschwindigkeit, etc.)
- optimale Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung, Katalysator, etc.)
- Design-Parameter (Größe und Form des Reaktors und des Reaktorzubehörs)
- Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, Durchfluss, Zusammensetzung)
- physikalisch-chemische Eigenschaften (thermodynamische Daten, Transporteigenschaften, kinetische Konstanten)

Die Beurteilungsgrößen für das Betriebsverhalten von (Chemie-) Reaktoren lassen sich wie folgt zusammenfassen [Hag04]:

- Durchsatz (Stoffmenge/Zeiteinheit)
- Umsatz/Umsatzgrad (umgesetzte/zugeführte Menge)
- Ausbeute (gebildete Menge Reaktionsprodukt/eingesetzte Menge Schlüsselkomponente)
- Selektivität (gebildete Menge gewünschtes Produkt/umgesetzte Menge eines Reaktionspartners)
- Produktionsleistung (pro Zeiteinheit erzeugte Menge des gewünschten Produkts)
- Raumzeitausbeute (Reaktorleistung bezogen auf Reaktionsvolumen)
- Raumgeschwindigkeit (zugeführter Volumenstrom/Reaktionsvolumen oder Katalysatormasse)
- Raumzeit (hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor)

Einer der wichtigsten Aspekte bei der Konstruktion und Auslegung chemischer Reaktoren ist die Einstellung und das möglichst konstant Halten der Reaktionstemperatur bzw. des Temperaturverlaufs über den Reaktor. Abweichungen von der optimalen Betriebstemperatur bzw. Betriebstemperaturverlauf können negative Folgen mit sich bringen, wie [Hag04]:

- zu schnelles oder langsames Ablaufen der Reaktion
- Auftreten von unerwünschten (Neben-) Reaktionen
- Reduzierung der Ausbeute bei großer Abweichung vom gewünschten Gleichgewichtszustand
- Durchgehen der Reaktion
- unerwünschte Wechselwirkungen der Reaktanden untereinander und mit der Umgebung (Sinterung von Feststoffen, Verdampfung von Komponenten, Katalysatordesaktivierung)

Eine der Reaktionsbedingungen angepasste isotherme Betriebsführung stellt dabei den Optimalfall dar und kann durch Kombination von exothermer SOFC und endothermen Reformierungsreaktor näherungsweise realisiert werden.

Um die eingangs erwähnten Techniken des methodischen Konstruierens anwenden zu können, müssen die zur Charakterisierung der auszulegenden Komponenten aufgeführten Aspekte in Teilsysteme gruppiert werden. Diese Sortierung erfolgt für die weiteren Betrachtungen nach Bauteilen sowie nach Themenfelder bezüglich der Betriebseigenschaften. Das zu entwickelnde und auszulegende hochintegrierte Stack-Design kann in folgende Bauteile bzw. Baugruppen unterteilt werden:

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

- MEA (bestehend aus Elektrolyt und Elektroden mit Reaktions- und Diffusionsschicht)
- Gasdichtungen/elektr. Isolation
- Manifolding/Rahmenstruktur
- elektrische Verschaltung (Interkonnekt)/Stromabführung
- Deck- und Bodenplatte (Endplatten) mit mechanischer Verspannung

In der vorliegenden Arbeit wird die MEA als ein Bauteil angesehen und bezüglich des Auslegungsprozesses aufgrund der sehr umfangreiche Anforderungen und verwendbaren Materialien nur bezüglich der für den Stack relevanten Eigenschaften betrachtet. Eine umfangreiche Übersicht über die bei Design und Auslegung von keramischen Bauteilen zu beachtenden Aspekte wird beispielsweise in [Ric06] gegeben.

Die Betriebseigenschaften lassen sich in folgende Themenfelder unterteilen:

- elektrische Betriebseigenschaften
- elektrochemische Betriebseigenschaften
- chemische Betriebseigenschaften
- thermische Betriebseigenschaften
- fluidische Betriebseigenschaften
- mechanische Eigenschaften
- Degradationsmechanismen

In Abbildung 4.3 sind die für die einzelnen Betriebseigenschaftskategorien relevante Auslegungsgrößen dargestellt:

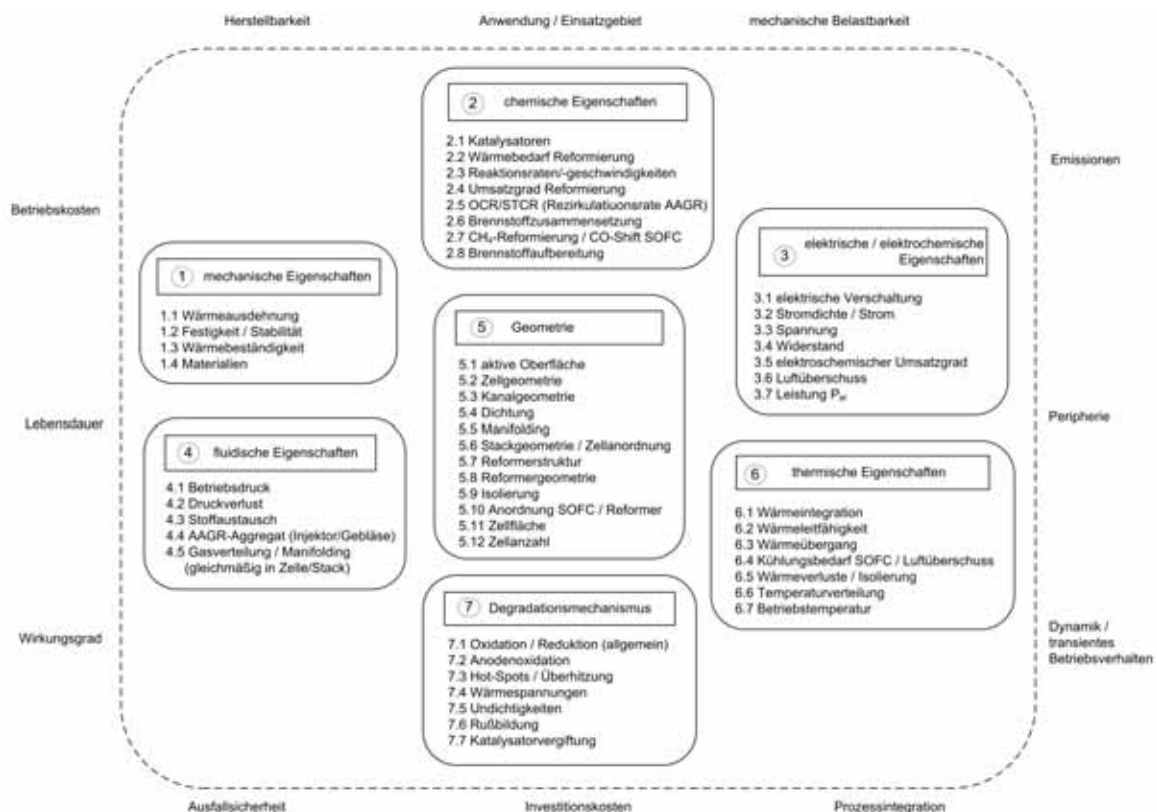


ABBILDUNG 4.3: Beziehungssystem/Einflussgrößen SOFC Stack-/System-Auslegung

Das ausgeführte Design muss letztendlich das Erreichen der geforderten elektrischen, elektrochemischen und thermischen Performance ermöglichen, mechanisch stabil sein und eine entsprechende Gas- zu- und Abführung ermöglichen. Darüber hinaus müssen die physikalischen, chemischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Zellkomponenten bei Betriebstemperatur beachtet werden [Min95], [SK03]. Aus diesen Anforderungen resultieren eine Reihe von Auslegungszielen, welche in den folgenden Tabellen nach Betriebseigenschaftskategorien sortiert aufgeführt sind [Sch03a], [SDHB03], [Min95], [SK03].

Hauptgruppe	Anforderung	Operation / Auslegungsziele
elektrische Eigenschaften	minimale ohmsche Verluste	<ul style="list-style-type: none"> • kurze Stromwege (Elektrode/Interkonnekt) • gute elektrische Kontaktierung/ausreichend Kontaktfläche • Stromsammler-Design für gleichmäßige Stromverteilung und kurze Stromwege • ausreichend großer Leitungsquerschnitt • Materialauswahl → gute Leitfähigkeit bei Betriebstemperatur • dünner Elektrolyt
	hohe Ausfallsicherheit	<ul style="list-style-type: none"> • parallele Verschaltung der Stack-Ebenen
	hohe Leistungsdichte	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Stromdichte • geringer ASR • keine Bipolarplatten • hochintegriertes Design • Mikrobauweise
	für Anwendung/Einsatz des Stacks geeignete Klemmspannung/Stromstärke	<ul style="list-style-type: none"> • Kombination aus paralleler/serieller Verschaltung der Zellen/Stack-Ebenen
elektrochemische Eigenschaften	maximal mögliche Open Circuit Voltage (OCV)	<ul style="list-style-type: none"> • Gasdichtung, Vermeidung Gasströme zwischen Anode/Kathode/Umgebung • keine elektrischen Kurzschlüsse/elektrische Isolation
	geringe Polarisationsverluste/Limitationen durch Massentransport	<ul style="list-style-type: none"> • gleichmäßige Gasverteilung in einzelnen Zellen • gleichmäßige Gasverteilung über alle Zellen • gute Zugänglichkeit der reagierenden Oberflächen für Gase
	hohe (mittlere) Betriebsspannungen bei hohen Brennstoffumsetzgraden (hoher elektrischer Zellwirkungsgrad) minimaler Luftüberschuss in SOFC Vermeidung von Anodenoxidation	<ul style="list-style-type: none"> • Kaskadierung/serielle Verschaltung in Strömungsrichtung des Gases • Stack-interne Abwärmenutzung • nicht zu hoher Umsatzgrad mit entsprechend niedrigen Nernstspannungen oder letzte Zellstufe als sogenannte Opferanode ausführen
thermische Eigenschaften	Kühlung/Abführung Abwärme SOFC/Vermeidung von Überhitzung	<ul style="list-style-type: none"> • ausreichende Wärmeaustauschfläche • ausreichende Kanalquerschnitte für Kühlluft • ausreichende Wärmekapazitätsströme • guter Wärmeübergang
	möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung/Vermeidung von Hot-Spots	<ul style="list-style-type: none"> • entsprechende Gasführung • ausreichende Wärmekapazitätsströme • möglichst gleichmäßige Abwärmeentstehung über SOFC-Bereich z.B. durch gleichmäßige Stromdichte, durch Kaskadierung
	möglichst hohe zulässige thermische Gradienten über Stack	<ul style="list-style-type: none"> • Design tolerant gegenüber mechanischen/thermischen Spannungen
	kurze Aufwärmzeit/Startzeit	<ul style="list-style-type: none"> • möglichst große Wärmeübertragerfläche • geringe thermische Masse

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

	<p>(Ab-)Wärmeintegration Reformer</p> <p>minimale Wärmeverluste über Stack-Oberfläche</p> <p>(ein)halten der benötigten Betriebstemperatur</p>	<ul style="list-style-type: none"> • ausreichend Wärmeaustauschflächen • ausreichende Wärmeleitfähigkeit Trennmateriale/Schicht • ausreichende Wärmekapazitätsströme • Hochtemperaturisolierung • hochintegrierte, kompakte Hot-Box • Gehäuseumspülung mit kalter Frischluft • entsprechender Kühlluftbedarf • Vermeidung von Wärmeverlusten
fluidische Eigenschaften	<p>gleichmäßige Gasverteilung</p> <p>geringer Druckverlust</p> <p>Anodenabgasrückführung</p> <p>Vermeidung von Undichtheiten/Fehlströmungen</p> <p>ausreichende Gasdurchlässigkeit der Elektroden/ggf. Trägerschicht</p>	<ul style="list-style-type: none"> • entsprechende Gasführungs-/kanalstruktur • entsprechendes Manifolding • Ausgleich geringfügiger Ungleichverteilungen im Stack durch Parallelschaltung der Stack-Ebenen • glatte Oberflächen • kurze Gaswege • ausreichende Querschnitte • möglichst wenig Umlenkungen • entsprechendes Manifolding zwischen SOFC-Anodenaustritt und Reformereintritt • Überwindung Druckverlust Reformer/SOFC (z.B. Injektor/Hochtemperatur-Gebläse) • Vermischung Anodenabgas (Recycling) mit Brenngas vor Reformer • entsprechende Gasdichtungen, Gasführungen, Design • mechanisch stabile und chemisch kompatible Dichtungen bei Betriebsbedingungen • gleichmäßig dichter Elektrolyt ohne Löcher • ausreichend poröse Materialien/Strukturen
chemische Eigenschaften	<p>möglichst hohe Synthesegasproduktion pro Mol eingesetztem Brennstoff (KWS)</p> <p>möglichst gleichmäßige und vollständige Brenngasumsetzung in Reformer</p> <p>Vermeidung von Katalysatorvergiftung/Deaktivierung</p>	<ul style="list-style-type: none"> • entsprechende Anodenabgasrezirkulation • entsprechend angepasste Katalysator-Dichte • entsprechende Gasvermischung • ausreichende Reaktions- und Wärmeübertragungsfläche • ausreichend Reformierungsmittel • Reinigung/Aufbereitung Brennstoff • Vermeidung von Rußbildung durch ausreichend hohes STCR/OCR
mechanische Eigenschaften	<p>ausreichende Stabilität für/bei Herstellung und Einsatz</p> <p>möglichst kompakter/leichter Aufbau mit geringem Bauraum</p>	<ul style="list-style-type: none"> • möglichst geringe mechanische Spannungen im Stack • entsprechende Festigkeit der Materialien • Stabilität durch entsprechende Struktur/Stützstruktur/Stützebene • feine Strukturen/Mikrobauweise

TABELLE 4.1: Anforderungen/Design-Targets SOFC-Stack-Design

Unter Beachtung der gegebenen Anforderungen und den daraus resultierenden Auslegungszielen kann nach dem in Abbildung 4.4 skizzierten systematischen Vorgehen eine detaillierte Auslegung des Stack-Designs bezüglich Aufbau und Geometrie erfolgen. Vor allem bei den ersten Auslegungsschritten spielt dabei neben einer umfassenden Datenrecherche Erfahrungswissen eine entscheidende Rolle. Erst nach der darauf basierenden Ableitung und Festlegung der wichtigsten konstruktiven Details sowie Betriebskennwerte kann in den folgenden Schritten zusätzlich auf Berechnungs- und Simulationstools zurückgegriffen werden (vergl. Kapitel 5 und 6).

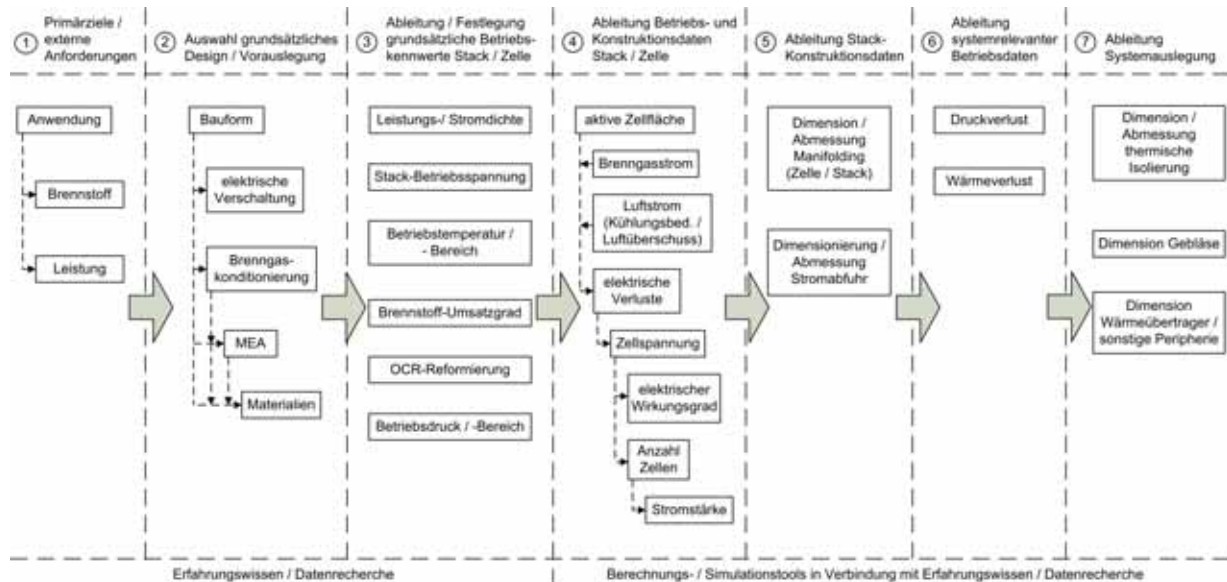


ABBILDUNG 4.4: Beispielhaftes Vorgehen Auslegung SOFC

Wie bereits erwähnt, muss bei dem systematischen Lösungsprozess aufgrund der Rückkopplungen der Einfluss- und Auslegungsgrößen untereinander iterativ vorgegangen werden. Dabei lassen sich nicht alle Eigenschaften und Aspekte des Beziehungssystems optimieren, da sich die gekoppelten Auslegungsgrößen teilweise negativ beeinflussen. Dadurch kann es zu Zielkonflikten bezüglich der gestellten Anforderungen kommen. Der Einsatz von Simulationstools mit Optimierungsfunktionen stellt eine Möglichkeit dar, einen bezüglich der Anforderungen optimalen Kompromiss bei der Wahl hinsichtlich der Wahl und Auslegung der Parameter zu erzielen.

4.1.1.1 Morphologische Kästen SOFC-Stack-Design-Auslegung

Für die Ermittlung eines optimalen, den Anforderungen und Randbedingungen entsprechenden Designs werden aufbauend auf einer Datenrecherche bezüglich des aktuellen Stands der Technik und der Forschung grundsätzlich mögliche Konstruktions- bzw. Ausführungsoptionen für die vorher definierten Teilaspekte zusammentragen, in sogenannten Morphologischen Kästen strukturiert visualisiert und anschließend auf Grundlage einer problembezogenen Bewertung beste Optionen bzw. beste Kombination aus Einzeloptionen ausgewählt. Als Vorbereitung für die Erstellung entsprechender Morphologischer Kästen eignet sich beispielsweise eine Zusammenstellung und Visualisierung der Teilaspekte in einer Mindmap.

Von den in Abbildung 4.5 dargestellten Aspekten bezüglich der Charakterisierung eines Stack-Designs werden folgende Themenfelder für die Morphologischen Kästen identifiziert (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- grundlegende Stack-Geometrie
- Zellgeometrie (MEA)/ Zelltyp
- Betriebstemperaturbereich
- Kanalgeometrie
- Zellanordnung/Stack-Struktur
- SOFC/Reformer Anordnung/ Aufteilung
- Reformergeometrie/-struktur
- Einstellung/Begrenzung des CH_4 -Umsatzes bei integrierter Reformierung

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

- Manifolding/Gasführung
- elektrische Verschaltungen Zellen/Stack
- Materialien

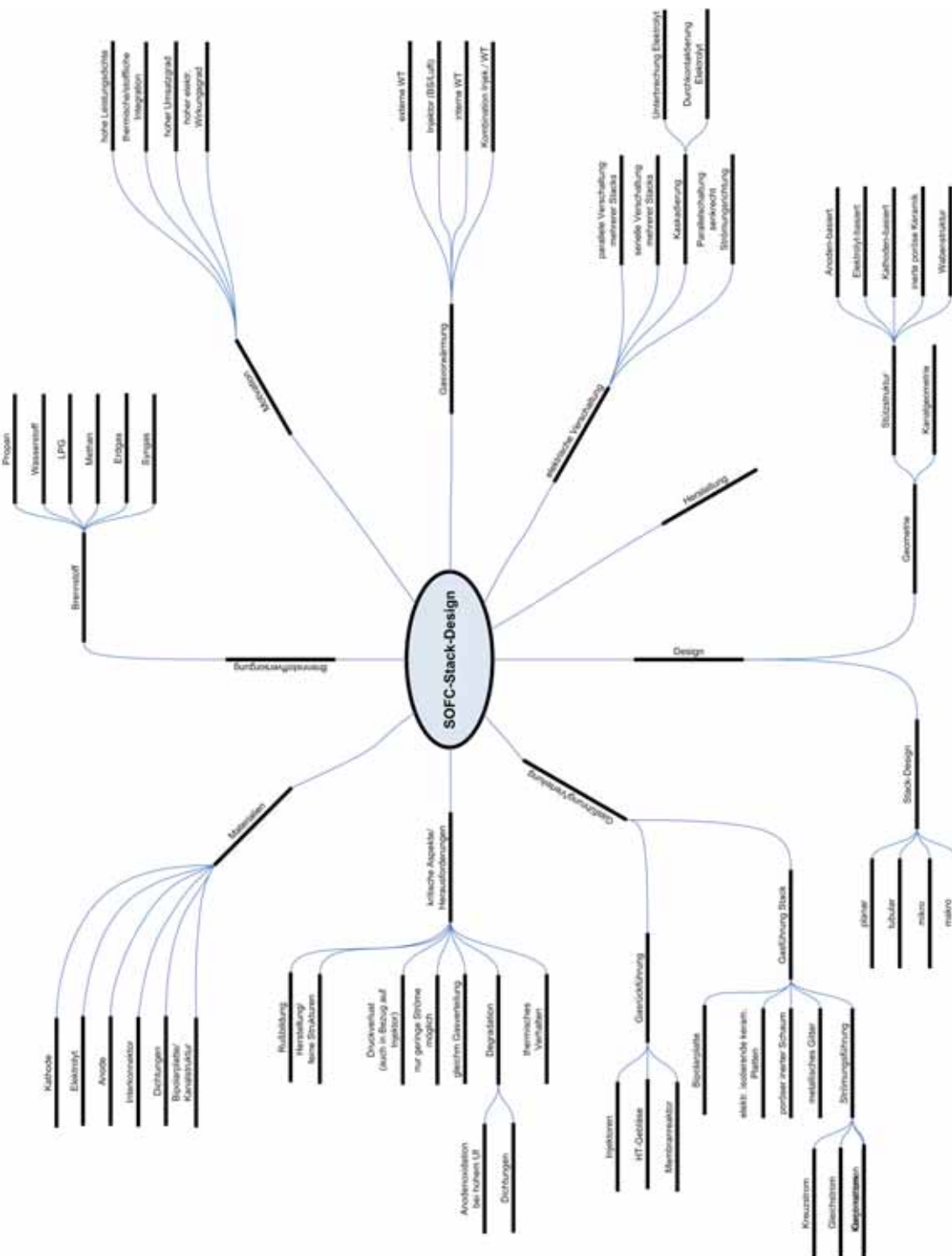


ABBILDUNG 4.5: Mindmap Aspekte Auslegung und Konstruktion SOFC Stack-Design

Die für die Ausführung und Konstruktion ausgewählten Lösungsoptionen sind in den folgenden Morphologischen Kästen grau hinterlegt. Die Analyse und Bewertung der getroffenen Auswahl erfolgt im Anschluss an die Morphologischen Kästen.


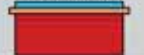



①	SOFC-Stack-Design	1.1	planar	1.2	tubular	1.3	mikro-planar	1.4	mikro-tubular
		1.5	flat-tube	1.6	hohlzylinderförmig / planar	1.7	segmented in series / integrated planar	1.8	monolithic
		1.9	honey-comb-type	1.10		1.11		1.12	
②	Stützstruktur MEA / Zelltyp	2.1	Elektrolyt-basiert (ESC) 	2.2	Anoden-basiert (ASC) 	2.3	Kathoden-basiert (CSC) 	2.4	inerte, poröse Keramik (ISC) 
		2.5	Interconnect-basiert	2.6	metallische Zellen (metal-supportal) 	2.7		2.8	
		3.1	900 - 1000°C (Elektrolyt-basiert)	3.2	800 - 900°C (Ni-Anoden-basiert)	3.3	600 - 700°C (Metall-basiert)	3.4	500 - 600°C (z.B. CeO ₂ -basierter Elektrolyt)

ABBILDUNG 4.6: Morphologischer Kasten Stack-Design 1






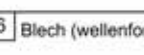
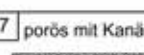
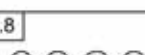

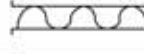


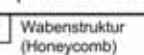
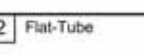

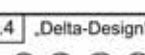
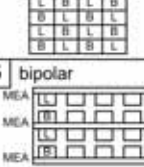
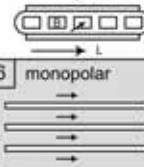
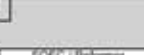

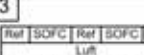
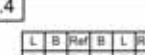
④	Kanalgeometrie (planar)	4.1		4.2		4.3		4.4	Schaum / porös 
		4.5	offene Rahmenstruktur 	4.6	Blech (wellenform) 	4.7	porös mit Kanälen 	4.8	
		4.9	Blech (gebogen) 	4.10	Blech (trapezförmig) 	4.11	Blech (Finnen) 	4.12	Netzstruktur 
⑤	Horizontale Schichtung	5.1	Wabenstruktur (Honeycomb) 	5.2	Flat-Tube 	5.3	Flat-Tube 	5.4	„Delta-Design“ 
		5.5	bipolar 	5.6	monopolar 	5.7		5.8	
		6.1		6.2		6.3		6.4	

ABBILDUNG 4.7: Morphologischer Kasten Stack-Design 2

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

6	Aufteilung Stack / Gasführung	6.5		6.6		6.7		6.8	
		6.9		6.10		6.11		6.12	
7	Gasführung Luft / Brennstoff (SOFC / Wärmeübertrager)	7.1	Gleichstrom	7.2	Gegenstrom	7.3	Kreuzstrom	7.4	Kreuzgegenstrom
		7.5	Kreuzgleichstrom	7.6	Serpentinen-Anordnung	7.7	Z-Anordnung	7.8	Spiral-Anordnung
		7.9	radiale-Anordnung	7.10		7.11		7.12	
		7.9		7.10		7.11		7.12	
8	Manifolding / gleichmäßige Verteilung Gase	8.1	gleiche Wegstrecken bei gleichen Geometrien (z.B. Kanal)	8.2	unterschiedliche Kanalabmessungen	8.3	Verengungen / Einbauten	8.4	zusätzliche Umlenkungen

ABBILDUNG 4.8: Morphologischer Kasten Stack-Design 3

8	Manifolding / gleichmäßige Verteilung Gase	8.5	Gegendruck	8.6		8.7		8.8	
9	elektrische Verschaltung / Kaskadierung	9.1	Kaskadierung Zellen mit Durchkontaktierung Elektrolyt (z.B. dotiert)	9.2	Kaskadierung Zellen mit Unterbrechung Elektrolyt durch IC	9.3	eine Äquipotentialfläche (keine Kaskadierung)	9.4	Parallelschaltung Zelle/Ebenen
		9.5	mehrere Stacks parallel	9.6	mehrere Stacks seriell	9.7	Kaskadierung mehrerer Stackebenen in senkrechter Richtung zum Brennstoffmassenstrom	9.8	Außenverschaltung Zellebenen (z.B. Janusverschaltung)
10	Dichtungen	10.1	Glaslot	10.2	Glimmermaterial	10.3	Reaktivlot	10.4	Verschweißen (von Metallkassetten)
		10.5	Dichtung am Zellende und Umlenkung am heißen Ende → tubular-Design	10.6		10.7		10.8	

ABBILDUNG 4.9: Morphologischer Kasten Stack-Design 4

11	Einstellung / Begrenzung CH ₄ -Umsatz integrierte Reformierung	11.1	Katalysatorkonzentration pro Volumen / Oberfläche	11.2	Variation / Absenkung Verhältnis Brennstoff / Reformierungsmittel (STCR / OCR)	11.3	stufenweise Zuführung Brennstoff / Reformierungsmittel	11.4	Variation / Erhöhung Raumgeschwindigkeit
		11.5	abschnittsweise kein Katalysator	11.6	Variation / Absenkung katalytische Aktivität der verwendeten Materialien	11.7	Variation / Absenkung der Reaktortemperatur	11.8	Trennung (selektive Schicht / Vorreformierung) der Reaktionsräume (SOFC/Reformer)
12	Träger-/Rahmenstruktur	12.1	metallisch (z. B. Crofer 22 APU)	12.2	keramisch	12.3		12.4	
13	Interconnect	13.1	metallisch (z. B. Crofer 22 APU)	13.2	keramisch	13.3		13.4	

ABBILDUNG 4.10: Morphologischer Kasten Stack-Design 5

Die für die konstruktiven Teilaspekte ausgewählten Lösungsansätze bilden die Grundlage für das in Kapitel 4.2.1.3 detailliert dargestellte SOFC-Design. Die im Folgenden aufgeführten Begründungen bezüglich der Auswahl der einzelnen Konstruktionsoptionen ergeben in Bezug auf das endgültige Design nur als Gesamtbild einen Sinn.

1. *grundlegende Stack-Geometrie* → *planar*:
 - einfache, kostengünstige Produktion, Verarbeitung/Einarbeitung
 - hochwertige ASC-Zellen erhältlich
 - Verzicht auf Mikrobauweise um auf Standardkomponenten zurückgreifen zu können
2. *Zellgeometrie (MEA) / Zelltyp* → *anodengestützt (ASC)*:
 - sehr gute elektrische und elektrochemische Leistungsdaten
 - gute Eignung für direkte, interne Reformierung (DIR)
3. *Betriebstemperaturbereich* → 800 – 900°C
 - Einsatz von Standard-Nickelanoden-basierten Zellen (ASC)
 - ausreichend hohe Temperatur für integrierte endotherme Reformierung
 - Temperatur noch niedrig genug für Einsatz von geeigneten Stählen für Rahmenstruktur
4. *Kanalgeometrie* → *offene Rahmenstruktur*
 - einfache und kostengünstige Herstellbarkeit
 - Gewichts- und Volumensparnis (keine Bipolarplatten) und damit hohe spez. Leistungsdichte
 - Bauraum für Interkonnektoren für serielle Verschaltung der Einzelzellen
5. *Horizontale Schichtung* → *monopolar*
 - Grundgeometrie bei Kaskadierung
 - Gewichts- und Volumensparnis (keine Bipolarplatten) und damit hohe spez. Leistungsdichte
6. *SOFC/Reformer Anordnung/Aufteilung* → *direkte interne Reformierung (DIR)*
 - direkte interne SOFC-Abwärmenutzung für endotherme Reformierung
 - sehr kompakter und einfacher Aufbau durch Verzicht auf zusätzlichen Reaktor und damit hohe spez. Leistungsdichte
7. *Gasführung Luft/Brennstoff* → *Gegenstrom*
 - Vergleichmäßigung des Temperaturverlaufs über die Zelle
8. *Vergleichmäßigung der Gasverteilung* → *gleiche Wegstrecken/Einbauten*
 - einfache Umsetzung
 - geringer zusätzlicher Druckverlust
9. *elektrische Verschaltung der Zellen* → *seriell und parallel*
 - hohe mittlere Zellspannung bei hohen Umsatzgraden und damit sehr hohe elektrische Wirkungsgrade
 - geringere elektrische Verluste durch niedrigere mittlere Stromstärke
 - erhöhte Ausfallsicherheit und verbesserte Stromverteilung
10. *Dichtungen* → *Glaslot*
 - Standardmaterial bei metallischen Rahmenstrukturen
11. *Begrenzung CH₄-Umsatz* → *niedrige Betriebstemperatur und OCR-Verhältnis*
 - einfach zu realisieren und effektiv
 - ergibt sich aus Verwendung von entsprechenden ASC-Zellen
12. *Träger-/Rahmenstruktur* → *metallisch*
 - gute Herstellbarkeit/Materialbearbeitung
 - gute mechanische Eigenschaften
13. *Interkonnekt* → *metallisch*
 - gute Herstellbarkeit/Materialbearbeitung
 - gute mechanische Eigenschaften
 - hohe elektrische Leitfähigkeit

4.1.2 Methodische SOFC-System-Auslegung

Bei der methodischen Auslegung des Gesamtsystems kann in Anlehnung an das eingangs beschriebene Vorgehen folgende systematische Arbeitsweise angewendet werden [Böc06]:

1. Ermitteln von Informationen über die Problemstellung
2. Ermitteln der gesuchten Größen sowie der zu beantwortenden Fragestellungen
3. Eingrenzen des zu untersuchenden Systems
4. Identifizieren der Zusammenhänge und Wechselwirkungen System-intern und mit der Umgebung
5. möglichst einfache Beschreibung des Systems (Randbedingungen, Voraussetzungen, Annahmen)
6. Analyse und Untersuchung des Systems
7. Diskussion und Bewertung der Analyse- und Untersuchungsergebnisse und ggf. Wiederholung einiger/aller Schritte

Die grundlegende Beschreibung und der Aufbau (siehe Abbildung 3.9) von SOFC-Systemen sowie die speziell bei dem in der vorliegenden Arbeit verfolgten Systemansatz bei der Konstruktion und Auslegung zu beachtenden Aspekte sind in Kapitel 2 (Grundlagen und Problembeschreibung) sowie Kapitel 3 (Stand der Technik und Forschung) aufgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Systems erfolgt bezüglich des Aufbaus in Kapitel 4.2.2 und bezüglich der mathematischen Modellierung und Untersuchung in den Kapiteln 5 und 6. Darüber hinaus ergeben sich Fragestellungen beispielsweise bezüglich der System-internen Zusammenhänge und Wechselwirkungen, welche für den späteren Betrieb sowie die Erfüllung der in Kapitel 3.3 aufgeführten Anforderungen für den Einsatz von Brennstoffzellen relevant sind und bei der Auslegung grundsätzlich berücksichtigt werden müssen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- SOFC
 - Betriebscharakteristik der SOFC (Kennfelder für Teillast, etc.)
 - elektrische Betriebseigenschaften Stack (z.B. Betriebsspannung)
 - (Mindest-) Luftüberschuss um zulässige Betriebstemperaturen nicht zu überschreiten
 - Einfluss/Rückkopplung der thermischen/elektrochemischen SOFC-Betriebsparameter wie Betriebstemperatureinfluss auf Stromdichte
- Reformierung
 - Art und Ort der Reformierung
 - thermische und chemisch/stoffliche Kopplung zwischen SOFC und Reformer (interne Reformierung/Vorreformierung, etc.)
 - (Mindest-) Rezirkulationsrate des Anodenabgases für die Reformierung (auch in Bezug auf Vermeidung von Rußbildung in Reformer/SOFC)
- Wärmeübertragung
 - ausreichend hohe Abgastemperaturen für Gasvorwärmung
 - (minimale) Pinch-Points bei den Wärmeübertragern und resultierende benötigte Wärmeübertragungsflächen
 - (optimale) Aufteilung der wärmeaufnehmenden und -abgebenden Prozessströme
 - Abwärmtemperaturniveau (entscheidend für Art und Güte bei zusätzlicher Abwärmenutzung)
 - Wärmeverluste der einzelnen Systemkomponenten (thermische Isolation)
- Gasförderung/Strömungsmaschinen
 - (Minimierung) Druckverluste (Armaturen, Manifolding/Gaswege, laminare Strömung, etc.)
 - maximale Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode und deren Einhaltung bei transienten Betriebszuständen
 - Betriebscharakteristik der Peripherie zur Gasförderung (z.B. Kennfelder der Strömungsmaschinen)
 - Druckniveau des Systems (z.B. relevant bei CO₂-Abscheidung → Taupunkttemperatur Wasserdampf/Membranabscheidungsprozesse, etc.)
- Abgasnachbehandlung/CO₂-Abscheidung
 - Zusammenhang Umsatzgrad und Nachverbrennung (maximale Brennkammertemperatur)
 - Wärmesenken für Anodenabgaskühlung für Kondensation des Wasserdampfs bei CO₂-Abscheidung
 - (Zwischen-) Speicherung/Abtransport des abgeschiedenen CO₂ (z.B. Verdichtung auf Pipelinedruck)
- Gesamtsystem

- Vermeidung der Aufkonzentration von schädlichen und inerten Stoffen im System
- zulässige Schadstoffkonzentrationen und entsprechende Einstellung/Brennstoffreinigung
- elektrischer Eigenverbrauch peripherer Komponenten (Antriebe, el. Konditionierung, MSR, etc.)

Abgeleitet vom allgemeinen Vorgehen in Abbildung 4.1 kann nach folgendem Schema eine iterative Auslegung eines SOFC-Systems erfolgen:

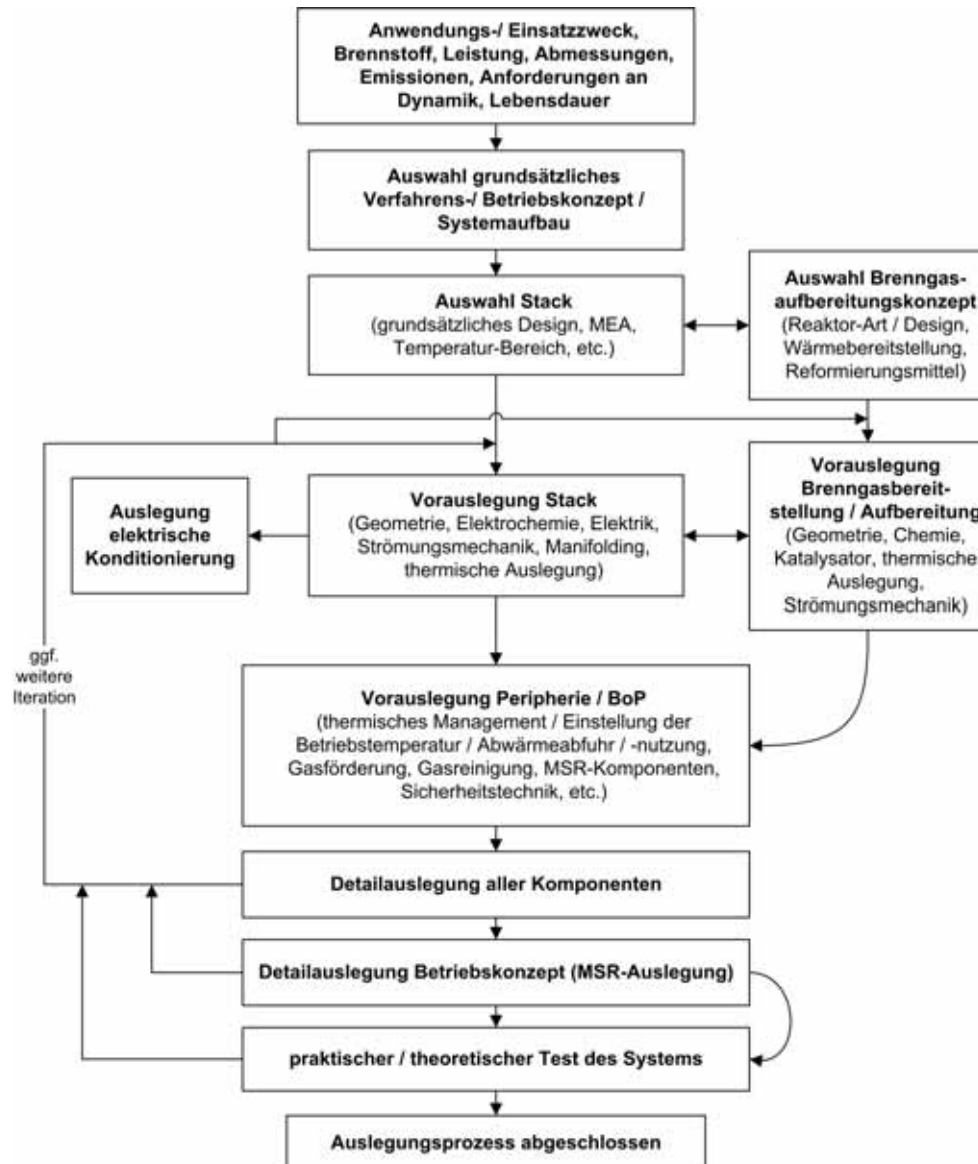


ABBILDUNG 4.11: Vorgehen SOFC-Systemauslegung

Als einer der wichtigsten Systemkomponenten neben der SOFC und dem Reformierungsreaktor wird ergänzend ein mögliches Vorgehen bezüglich der Wärmeübertrager-Auslegung aufgezeigt. Ziel ist letztlich die Auslegung der wärmeübertragenden Fläche (ggf. vergrößert durch Einbauten), die Auswahl der grundsätzlicher Bauform sowie davon abgeleitet das Manifolding (Aufbau, Strömungsquerschnitte Zu-/ Abführung und Fluidverteilung) [Fuh87]. Dabei muss wieder, wie in Abbildung 4.12 dargestellt, iterativ vorgegangen werden. Zur Verfügung stehende, gängige Wärmeübertrager-Bauformen [Wag93]:

- Rohrbündelwärmeübertrager
- Rippenrohrwärmeübertrager
- Doppelrohrwärmeübertrager
- Spiralwärmeübertrager
- Plattenwärmeübertrager

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

- Wärmerohre
- weitere (Sonder-) Bauformen

Folgende Aspekte und Parameter müssen bei der Auswahl der für die Problemstellung optimal geeigneten Bauart berücksichtigt werden [CG94], [Wag93]:

Allgemein:

- Korrosion
- Verschmutzung
- Leckage
- Platzbedarf/Bauraum
- Sicherheitsaspekte
- Wirtschaftlichkeit

Betriebsbedingungen:

- zu übertragener Wärmestrom
- Massen-/Volumenströme
- Betriebstemperatur bzw. Temperaturdifferenz zwischen den Fluiden
- Betriebsdruck
- Druckverlust
- Strömungsgeschwindigkeit
- Wärmeübertragungskoeffizienten
- ggf. Phasenänderung

Thermodynamische Stoffgrößen:

- Dichte
- Wärmekapazität
- Wärmeleitfähigkeit
- Viskosität
- ggf. Verdampfungsenthalpie

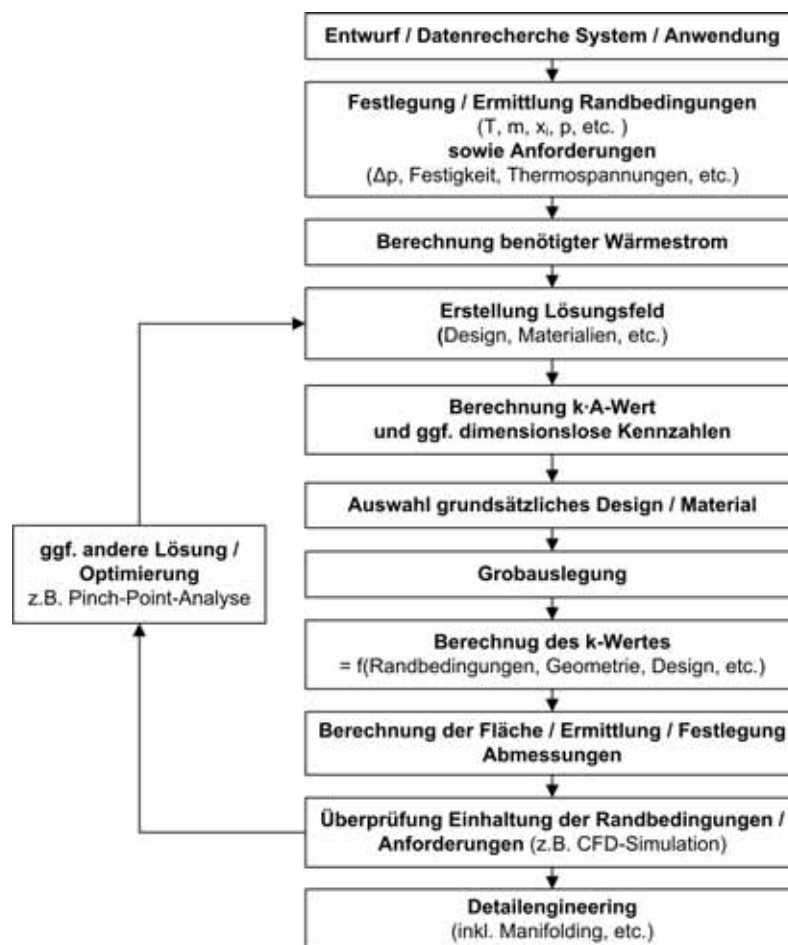


ABBILDUNG 4.12: Vorgehen Wärmeübertragerauslegung (eigene Darstellung aufbauend auf [SS03], [Fuh87], [Kak02])

4.1.2.1 Morphologische Kästen SOFC-System-Auslegung

Analog zum methodischen Vorgehen bei der Stack-Auslegung erfolgt aufbauend auf dem Stand der Technik (siehe Kapitel 3.3) eine Auflistung von Lösungsmöglichkeiten für die konstruktiven Teilaspekte bei der Systemauslegung. Für die Morphologischen Kästen sind folgende Themenfelder bezüglich der Charakterisierung des System-Designs relevant (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- Anwendungsgebiet
- Brennstoff
- Leistungsklasse
- Ort/Art der Reformierung sowie Wärmebereitstellung
- Reformierungsmittel
- Kühlung der SOFC
- Förderung der Fluide durch das System
- Systemdruck
- Gasvorwärmung/Art und Form der Wärmeübertrager
- thermische Isolation
- Abgasbehandlung/ CO_2 -Abscheidung
- Stack-/Systemaufheizung beim Anfahren
- Abwärmenutzung

①	Anwendungs- gebiet SOFC-System	1.1 zentral / stationär (großtechnisch)	1.2 dezentral / stationär	1.3 mobil	1.4 autark
		1.5 tragbar / portabel	1.6	1.7	1.8
②	Brennstoff	2.1 Methan / Erdgas	2.2 LPG	2.3 Butan	2.4 Ethan
		2.5 Synthesegas (Biomasse / Kohle- Vergasung)	2.6 Propan	2.7 Methanol / Ethanol	2.8 Diesel / Benzin
③	Leistungsklasse/ elektrische Leistung SOFC	3.1 50 – 200 W	3.2 300 – 500 W	3.3 1 – 3 kW	3.4 5 – 10 kW
		3.5 20 – 100 kW	3.6 100 – 300 kW	3.7 500 – 1000 kW	3.8 ≥ 1 MW

ABBILDUNG 4.13: Morphologischer Kasten System 1

4.1 Methodische SOFC-Stack- und System-Auslegung

④	Reformierungs- mittel	4.1 extern zugeführtes, im System verdampftes Wasser	4.2 durch Kondensation intern gewonnenes, wieder verdampftes Wasser	4.3 (Teil-) rezirkuliertes Anodenabgas	4.4 O ₂ aus LZA
		4.5 Luft	4.6 aus Anodenabgas abgeschiedenes, rückgeführtes CO ₂	4.7 extern zugeführtes CO ₂	4.8
⑤	Ort / Art der Reformierung	5.1 indirekte, interne Reformierung (IIR)	5.2 direkte, interne Reformierung (DIR) ohne Vorreformierung	5.3 direkte, interne Reformierung (DIR) mit Vorreformierung	5.4 Partielle Oxidation (POX) mit O ₂ / Luft
		5.5 allotherme (Dampf-) Reformierung	5.6 autotherme Reformierung (ATR)	5.7 stufenweise / allmähliche (engl.: gradual), interne Reformierung (GIR)	5.8
⑥	Wärmequelle für endotherme Reformierung	6.1 SOFC-Abwärme indirekt (IIR) (Strahlung / Konvektion / Wärmeleitung)	6.2 SOFC-Abwärme direkt (DIR)	6.3 Kombination Reformer / Nachbrennkammer (z.B. Röhrenreaktor, WÜ mittels Wärmerohr)	6.4 Kombination Reformer / Wärmeübertrager (z.B. heiße Abgase)
		6.5 heißes Anodenabgas direkt als Reformierungsmittel zurückgeführt	6.6 Kombinationen aus 6.1 – 6.5	6.7 Teilverbrennung Brenngas (POX / ATR)	6.8

ABBILDUNG 4.14: Morphologischer Kasten System 2




⑦	Allgemeine Anordnung / Komponenten Stack	7.1 Nebeneinander 	7.2 Übereinander 	7.3 getrennte Komponenten	7.4 Spiralförmig 
		7.5 Kombination nebeneinander / übereinander	7.6 Komponenten mehrfach abwechselnd nebeneinander	7.7 Komponenten mehrfach abwechselnd übereinander	7.8
⑧	Kühlung SOFC	8.1 intern durch endotherme Reformierung auf Anode	8.2 intern durch endotherme Reformierung in integrierten Reformer	8.3 durch erhöhten Luftüberschuss (One-through)	8.4 Durch zusätzliches internes Kühlmedium in integrierten WÜ (z.B. Bohrungen Bipolarplatte, Gas- oder Verdampfungskühlung, Wärmerohr)
		8.5 Strahlung über Oberfläche	8.6 Zwischenkühlung der Gase intern/extern durch endotherme Ref. oder WÜ	8.7 durch hohen Luftüberschuss (mit Teilrezirkulierung)	8.8 durch Brenngasüberschuss bzw. Überschuss zu ref. Brennstoff
⑨	Förderung Fluide	9.1 Injektor	9.2 Hochtemperatur-Gebläse	9.3 Niedertemperatur-Gebläse	9.4 Pumpe
		9.5 Überdruck / Vordruck Gasleitung / Tank	9.6	9.7	9.8

ABBILDUNG 4.15: Morphologischer Kasten System 3

10	Anodenabgas-recycling	10.1	Injektor	10.2	Hochtemperatur-Gebläse	10.3	Niedertemperatur-Gebläse mit Wärmerückgewinnung	10.4	Kondensator → Pumpe → Verdampfer → Überhitzer
		10.5	Membran (z.B. H ₂)	10.6		10.7		10.8	
11	Betriebsdruck	11.1	quasi-atmosphärisch (Gebläse)	11.2	2-5 bar (Mikro-Gasturbine)	11.3	10-30 bar (Gasturbine)	11.4	
		11.5		11.6		11.7		11.8	
12	Gasvorwärmung	12.1	Stack-interne Wärmeübertrager	12.2	Stack-externe Wärmeübertrager	12.3	Vermischung mit rezirkuliertem Abgas (Injektor)	12.4	Vermischung mit rezirkuliertem Abgas (Gebläse)
		12.5	Gehäuseumströmung	12.6	Gasverdichtung	12.7		12.8	

ABBILDUNG 4.16: Morphologischer Kasten System 4

13	Thermische Isolation	13.1	HT-Isolierung 	13.2	Vakuum-Isolierung 	13.3	mehrfache Gehäuseumspülung (z.B. Zwiebeldesign) 	13.4	Minimierung der heißen Außenoberflächen
		13.5	einfache Gehäuseumspülung innen 	13.6	einfache Gehäuseumspülung außen 	13.7	heiße Komponentenoberflächen nach innen, kalte nach ausen	13.8	
14	Abgas- Behandlung / CO ₂ - Abscheidung	14.1	Nachbrennkammer	14.2	Fackel	14.3	(H ₂)-Abscheide- membran	14.4	H ₂ O-Kondensation zur CO ₂ -Abscheidung bei hohen Brenngas- ausnutzungsgraden
		14.5	Absorption (z.B. für CO ₂ -Abscheidung)	14.6	Adsorption (z.B. für CO ₂ -Abscheidung)	14.7	Shift-Reaktor	14.8	Membranreaktor
15	Vorwärmung Stack	15.1	mit heißer Luft / Gasen (von extern)	15.2	mit Strombeaufschlagung	15.3	15.1 in Kombination mit POx / ATR	15.4	15.1 in Kombination mit (Nach-) Brennkammer
		15.5	elektrische Heizer	15.6	15.1 in Kombination mit Zusatzbrennkammer	15.7		15.8	

ABBILDUNG 4.17: Morphologischer Kasten System 5

16	Abwärme-nutzung	16.1 endotherme Reformierung / Vergasung	16.2 Gasvorwärmung	16.3 (Mikro-) Gasturbine	16.4 Dampfturbinen-Kreislauf (RC/ORC)
		16.5 Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) mit/ohne Brennwerttechnik	16.6 Kälteerzeugung (KWKK)	16.7	16.8
17	Wärme-übertrager-Bauform	17.1 Rohrbündel-Wärmeübertrager	17.2 Rippenrohr-Wärmeübertrager	17.3 Doppelrohr-Wärmeübertrager	17.4 Spiralband-Wärmeübertrager
		17.5 Plattenwärmeübertrager	17.6 Wärmerohr	17.7	17.8
18	Reaktor-Bauform	17.1 Röhrenreaktor (tubular)	17.2 Plattenreaktor (planar)	17.3 Mikroreaktor (Mikrokanäle)	17.4 Rohrbündelreaktor
		17.5 monolithischer Reaktor	17.6 Wirbelschichtreaktor	17.7	17.8

ABBILDUNG 4.18: Morphologischer Kasten System 6

Die getroffene Auswahl bezüglich der Teilprobleme bei der Systemauslegung ist auf die im vorherigen Abschnitt getroffene Stack-Design-Auswahl abgestimmt und wird bei den in Kapitel 4.2.2 und Kapitel 6 vorgestellten Kreisläufen und deren Simulation berücksichtigt:

1. Anwendungsgebiet → dezentral/stationär:
 - zunächst kleine Einheit mit langsamen Lastwechseln
 - hoher elektrischer Wirkungsgrad entscheidend
2. Brennstoff → Methan/Erdgas:
 - flächendeckendes Versorgungsnetz
 - Brennstoff für DIR geeignet
3. Leistungsklasse → 300-500 W:
 - Leistungsklasse für dezentrale Anwendungen
 - erzielbar mit einer Stack-Einheit
4. Reformierungsmittel → Anodenabgas [Lin]:
 - erhöhte Synthesegasproduktion pro Mol zugeführter Brennstoff im Vergleich z.B. zu POx
 - Nutzung der Abgasabwärme für endotherme Reformierung
 - höherer Brenngaspartialdruck in SOFC
 - Temperaturvergleichmäßigung und dadurch Vermeidung von Hot-Spots
 - kompaktes System-Design
5. Ort/Art der Reformierung → direkte, interne Reformierung (DIR):
 - kompaktes System-Design
 - direkte Kühlung der SOFC
 - Realisierung hoher elektrischer Systemwirkungsgrade nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe
 - direkte Nutzung des Anodenabgases für Reformierung
6. Wärmequelle für Reformierung → SOFC-Abwärme/Reformierungsmittel:
 - (siehe Ort/Art der Reformierung)
7. Anordnung Komponenten → planar übereinander:
 - einfaches, kompaktes System-Design

- einheitliches Manifolding
 - einheitliche mechanische Verspannung
8. *Kühlung SOFC → DIR/Luftüberschuss:*
 - (siehe Ort/ Art der Reformierung)
 - Vergleichmäßigung des Temperaturverlaufs über SOFC
 9. *Förderung Fluide → Gebläse:*
 - gute Regelbarkeit der Fluidströme über weiten Betriebsbereich
 10. *Anodenabgasrecycling → Hochtemperatur-Gebläse:*
 - gute Regelbarkeit über weiten Betriebsbereich
 - bei Erdgas nur geringer Vordruck und damit Injektoreinsatz nicht sinnvoll
 11. *Betriebsdruck → atmosphärisch:*
 - einfaches System-Design (kein Druckbehälter notwendig)
 - Abwärmtemperaturniveau zu niedriger für effizienten Gasturbinenprozess
 12. *Gasvorwärmung → Wärmeübertrager/AAGR/Gehäuseumspülung:*
 - Nutzung der System-internen Wärmequellen
 - Nutzung Frischgas als isolierendes Medium
 13. *Thermische Isolation → Hochtemperatur-Isolierung/Gehäuseumspülung/Minimierung der heißen Außenoberflächen:*
 - minimierte Wärmeverluste über die Oberfläche
 - Erzielung möglichst hoher Abgastemperaturen
 - teilweise Nutzung/Rückgewinnung Verlustwärme zur Gasvorwärmung
 - Reduzierung der Isolationsdicke und damit des Bauraums durch konstruktive Maßnahmen
 - möglichst geringe Außenoberflächentemperatur
 - Reduzierung der Temperaturgradienten innerhalb der Hotbox
 14. *Abgas-Behandlung/CO₂-Abscheidung → H₂O-Kondensation/ggf. H₂-Abscheidemembran:*
 - Wirkungsgrad-neutrale CO₂-Abscheidung
 - extrem einfaches Verfahren
 15. *Vorwärmung Stack → mittels heißer Luft/Zusatzbrennkammer:*
 - einfaches, gut regelbares Verfahren
 16. *Abwärmenutzung → endotherme Reformierung/Gasvorwärmung/KWK:*
 - Nutzung der System-internen Wärmesenken
 - möglichst vollständige energetische Nutzung
 - KWK bei dezentralen Anlagen sinnvoll und aufgrund des Temperaturniveaus der Heizkreisläufe sehr gut möglich (Stichwort Brennwerttechnik)
 17. *Wärmeübertragerbauform → Plattenwärmeübertrager:*
 - passend zu planarem Design der SOFC
 - hohe Wärmeübertragungsleistung
 - einfach zu realisierende, kompakte Bauform
 18. *Reaktorbauform → Plattenreaktor (planar)/Wirbelschichtreaktor:*
 - bei DIR-Design: Reformierung auf Anode der planaren Zelle
 - bei IIR-Design: Plattenreaktor passend zu planarem Zell-Design
 - bei IR-Design mit allothermer Vergasung: Wirbelschichtreaktor mit integrierten Wärmeübertragern

4.2 Konstruktion Stack und System

4.2.1 Stack Design

Das Ergebnis des beschriebenen methodischen Auslegungs- und Konstruktionsprozesses stellt ein detailliertes Stack-Design dar, welches den eingangs erwähnten Eigenschaften und Anforderungen entspricht. Dieser

im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Prozess führte zu verschiedenen Designvarianten, von denen einige nach eingehender Analyse aufgrund gravierender Probleme bei Herstellung und/oder Betrieb verworfen wurden. Der Vollständigkeit halber werden im Folgenden die drei entwickelten Designvarianten vorgestellt, wobei der dritte und aktuelle konstruktive Entwurf für die weiteren Betrachtungen und Analysen ausgewählt wurde.

4.2.1.1 Erstes Stack-Design

Das Grundkonzept für den ersten Design-Entwurf wurde in mehreren Patentanmeldungen veröffentlicht ([Lei04b], [Lei06], [LS08]). Erfindungsgemäßes Ziel des „Verfahrens zum Betrieb und Konstruktion einer SOFC mit integrierten Wärmetauschern, integrierter Reformierung oder Vergasung, integrierter Anodenabgasrückführung und integrierter Wärmeauskopplung“ [LS08] ist, die Abwärme der SOFC zur Reformierung oder Vergasung von Brennstoffen wie Erdgas, Diesel, Biomasse, Kohle etc. durch endotherme Vergasungsreaktionen vor allem Wasserdampfvergasung aber auch Boudouard Reaktion und hydrierende Vergasung mit rezirkuliertem Anodenabgas und zur Vorwärmung der Luft und des Brennstoffes zu verwenden. Um den Luftüberschuss möglichst klein halten zu können (anzustreben sind Werte unter 2), soll die Wärmeabfuhr für die Reformierung oder Vergasung oder diese selbst in den SOFC-Stack integriert sein und wenn möglich auch noch weitere Wärme für andere Zwecke, z. B. einen Wasserdampfkreislauf, aus dem Stack abgeführt werden. Die Integration der Wärmeabfuhr für die Reformierung oder Vergasung oder die Integration der Reformierung oder Vergasung selbst einschließlich Wärmeübertragung in den SOFC-Stack und die Integration der Wärmeabfuhr, z. B. an einen Wasserdampfkreislauf in den SOFC-Stack, erfolgt dabei konstruktiv so verteilt über den Stack, dass eine einigermaßen gleichmäßige Temperaturverteilung erzielt wird und diese Komponenten eine kompakte Struktur bilden, an die die Gegenstromwärmetauscher für die Aufheizung der Luft und des Brennstoffes und die Abkühlung der Abgase von Anode und Kathode mit ihren heißen Enden an diesen Block anschließen. Die Basis dieser planaren SOFC-Struktur bildet ein metallischer Interconnect, ausgeführt als sogenannter „Y-Leiter“, der zur elektrischen Verschaltung und Stromabführung dient. Im Gegensatz zum klassischen planaren Design befinden sich die Brenngas- und Luftkanäle nicht mehr in den bipolaren Platten, die durch den Y-Leiter ersetzt wurden, sondern sind in die keramische Elektrolytstruktur integriert. Y-Leiter, Elektrolytstruktur mit Brenngas- und Luftkanälen sowie Anoden- und Kathodenbeschichtung bilden schließlich das in Abbildung 4.19 dargestellte Grundelement der SOFC-Struktur.

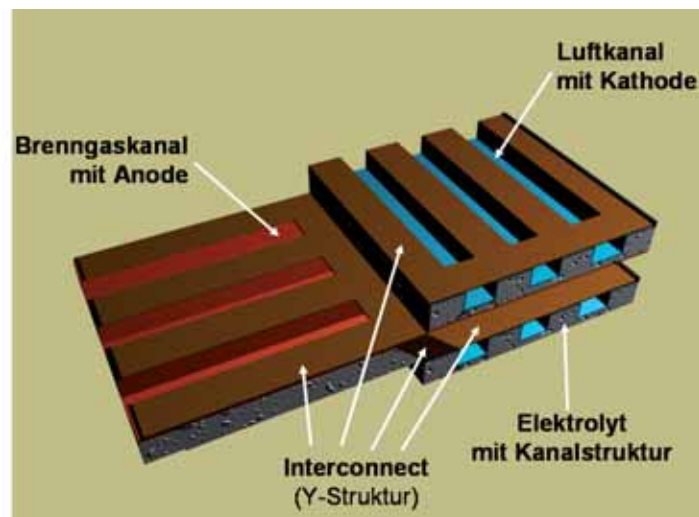


ABBILDUNG 4.19: Grundelement (Y-Struktur) erster Entwurf SOFC-Stack-Design [Lei04b], [Lei06]

Diese Grundelemente werden zu der in Abbildung 4.20 dargestellten Struktur zusammengesetzt, wobei die seitlichen Strukturen den allothermen Reformierungsreaktor bilden. Der Wärmeübergang erfolgt von den U-förmigen Luftumlenkkanälen an die parallel zu den Brenngaskanälen der SOFC angeordneten Kanäle, durch die das zu reformierende Gemisch strömt. Alternativ kann durch diese Kanäle auch ein inertes Kühlmedium strömen.

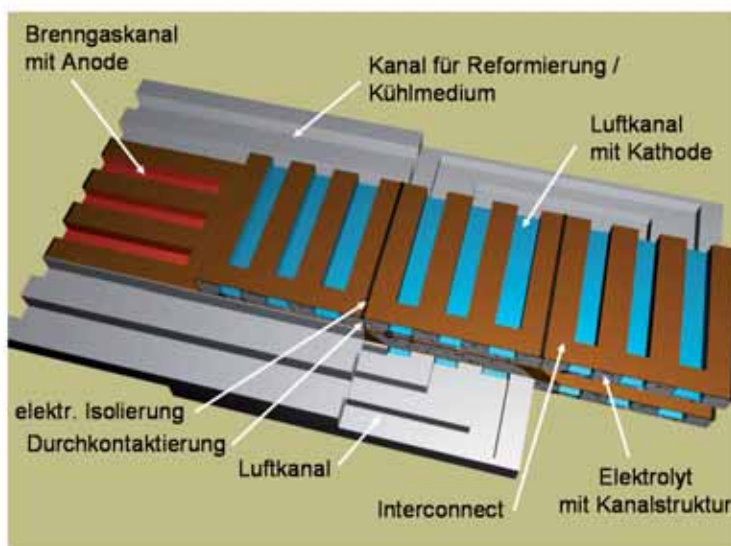


ABBILDUNG 4.20: Struktur erster Entwurf SOFC-Stack-Design [Lei04b], [Lei06]

Die sich ergebende Stack-interne elektrische Verschaltung, welche eine Kombination aus Reihen- und Parallelschaltungen darstellt, ist in Abbildung 4.21 verdeutlicht. Die Hintereinanderschaltung des in Abbildung 4.19 dargestellten Y-Leiters ergibt eine in Strömungsrichtung des Brenngases kaskadierte Brennstoffzellenstruktur. Zusätzlich erlaubt diese Anordnung eine Parallelschaltung der einzelnen Stack-Ebenen. Dies hat den Vorteil, dass im Gegensatz zu bisherigen planaren Zellkonzepten ein Defekt einer Stack-Ebene nicht zwangsläufig zum Ausfall der gesamten Brennstoffzelle führt. Ein weiterer Vorteil der Parallelschaltung besteht darin, dass lokale Schwankungen der Brenngasmengen und -zusammensetzungen in den Stack-Ebenen nicht zwangsläufig zu einem Zusammenbruch des über die äußere Last vorgegebenen Stromflusses führen, da Stack-Ebenen mit höheren Brenngasmengen das Stromflussdefizit von Ebenen mit geringeren Brenngasmengen ausgleichen können.

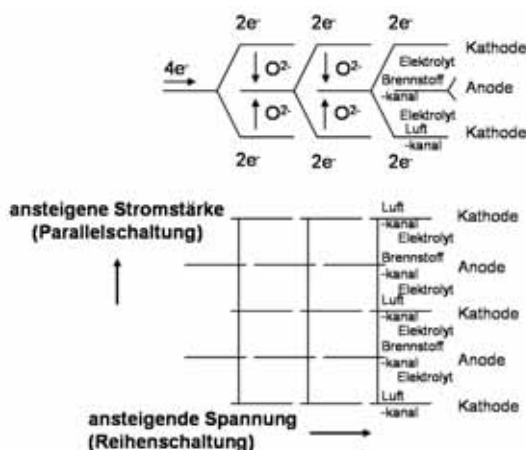


ABBILDUNG 4.21: Interne elektrische Verschaltung IWB-T SOFC Stack-Design [Lei04b], [Lei06]

Das vorgestellte Design kann entsprechend einem „Verfahren zum Betrieb und Konstruktion einer SOFC mit integrierten Wärmetauschern, integrierter Reformierung oder Vergasung, integrierter Anodenabgasrückführung, integrierter Wärmeauskopplung, kombinierter Gasvorwärmung und Restgasabtrennung und -rückführung sowie CO₂-Abscheidung,“ [LS08] erweitert werden: Bei hohen Brenngasnutzungsgraden kann zusätzlich aufgrund der in der SOFC getrennt vorliegenden Prozessströme Luft (Kathodenseite) und Brenngas (Anodenseite) durch einfaches Auskondensieren des Wasserdampfes aus dem Anodenabgas der SOFC eine CO₂-Abscheidung realisiert werden. Problematisch ist dabei allerdings, dass das Brenngas in einem SOFC-Stack nicht vollständig umgesetzt werden kann. Ein Lösungsansatz besteht in der Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades des SOFC-Stacks z.B. durch Kaskadierung, d.h. Die serielle Verschaltung mehrerer SOFC-Zellen. Durch die Erhöhung des

4.2 Konstruktion Stack und System

Brenngasnutzungsgrades auf über 90% kommt es aber zu einer deutlichen Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Brennstoffzellen-Fläche und damit zu höheren Kosten pro kW sowie teilweise zu einer Anodenoxi- dation, d.h. zu einer schnelleren Degradierung. Diese Probleme können vermindert bzw. umgangen werden, indem der SOFC-Stack mit Brenngasnutzungsgraden unterhalb von 90% betrieben wird und die im SOFC-Stack elektrochemisch nicht umgesetzten Brenngase im Anodenabgas nach dem SOFC-Stack abgeschieden und zusammen mit dem frischen Brenngas dem SOFC-Stack erneut zugeführt werden. Das das SOFC-System verlassende Anodenabgas besteht dann fast ausschließlich aus Wasserdampf und Kohlendioxid, welches nach Auskondensation des Wasserdampfs allein übrig bleibt. Die Abtrennung der ungenutzten Brenngase (vor al- lem H_2 und CO) aus dem Anodenabgas nach dem SOFC-Stack erfolgt in einem kombinierten Wärme- und Stoffübertrager, der Wärme und ungenutzte Brenngase und ggf. Wasserdampf vom Anodenabgasstrom über eine für die ungenutzten Brenngase und ggf. Wasserdampf permeable Membran/Wand an das frische Brenn- gas (z.B. Methan oder Propan) überträgt. Gleichzeitig läuft in diesem Wärme- und Stoffübertrager eine Shift- Reaktion ab, wodurch aus CO und H_2O das schneller diffundierende H_2 und das nicht diffundierende CO_2 entstehen. Der für die Reformierung notwendige Wasserdampf wird den Reformierkanälen mit einem rezir- kulierten Teilstrom des Anodenabgases zugeführt. Zum Ausgleich des Druckverlustes in der Brennstoffzelle sind Strahlverdichter in den Stack integriert, die mit dem Brenngasstrom betrieben werden. Ein erster entspre- chender konstruktiver Entwurf ist in Abbildung 4.22 gezeigt.

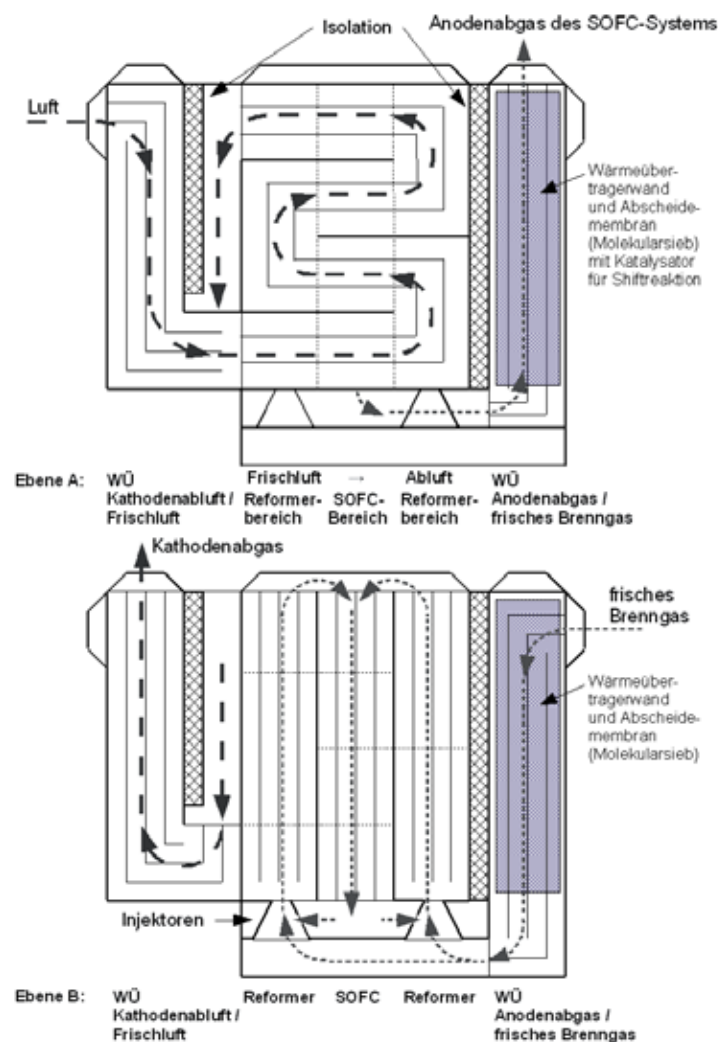


ABBILDUNG 4.22: Aufbau IWBT SOFC Stack-Design (detailliert) [LS08]

Erste Untersuchungen und Analysen [SL06] des Designs bezüglich Funktionalität und Machbarkeit ergaben, dass die Temperaturverteilung über den Stack bzw. die einzelnen SOFC- und Reformierabschnitte sehr inho- mogen und in ihrer Höhe bezüglich der mechanischen Belastbarkeit der eingesetzten Werkstoffe inakzeptabel ist. Auch eine feinere Unterteilung und damit Verkleinerung der Abschnitte brachte keine zufriedenstellende Verbesserung. Neben der vergleichsweise schlechten elektrochemischen Betriebseigenschaften von Elektrolyt-

gestützten Zellen (ESC) stellt die Herstellung der die Kanäle enthaltenden Elektrolytgrundplatte zusätzlich ein großes Problem dar. Aus diesen Gründen wurde auf eine Weiterentwicklung des Designs verzichtet und die im Folgenden vorgestellten alternativen Konzepte entwickelt.

4.2.1.2 Zweites Stack-Design

Statt die Gaskanäle in die Elektrolytstruktur zu integrieren, wurde im Folgenden der Ansatz verfolgt, eine inerte, elektrisch nicht leitende, poröse Keramik als Träger- und Kanalstruktur zu verwenden. Die kaskadierte, monopolare MEA-Struktur kann dabei mit einem sehr dünnen Elektrolyten ausgeführt werden. Da die Anode nicht mechanisch tragend ist, kann sie im Vergleich zu Anoden-basierten Zellen (ASC) ebenfalls dünn ausgeführt werden. Weiterhin eignet sich das Konzept sehr gut für die Mikrobauweise (vergl. z.B. [Sto10]). Die elektrische Verschaltung der kaskadierten Einzelzellen kann entweder vergleichbar dem Zell-Design von Rolls-Royce [Haa09] über einen den Elektrolyt unterbrechenden Interkonnektor erfolgen oder durch eine Außenverschaltung realisiert werden. Die Außenverschaltung ermöglicht bei diesem Design auch die Umsetzung der bereits erwähnten „Y-Struktur“ zur parallelen Verschaltung der einzelnen Zellebenen. Letztlich wurde auch dieses, in den Abbildungen 4.23, 4.24 und 4.25 dargestellte Design, aufgrund der zu erwartenden Herausforderung bei der Fertigung und der Realisierung der elektrischen Verschaltung sowie dem Ziel das neue Design-Konzept möglichst aus verfügbaren Standardkomponenten zu erstellen, verworfen.

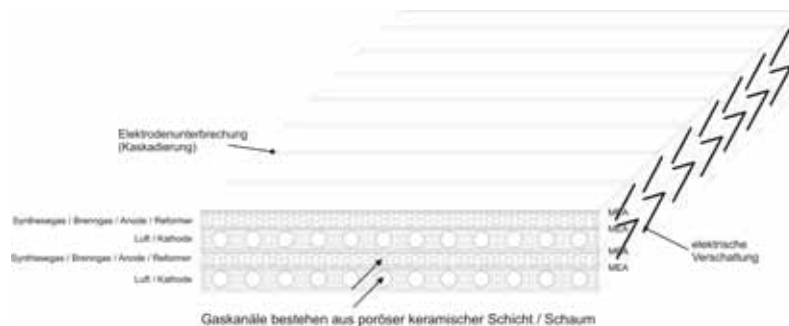


ABBILDUNG 4.23: Zweiter Entwurf SOFC-Stack-Design (DIR mit porösen Kanälen) (Gesamtansicht)

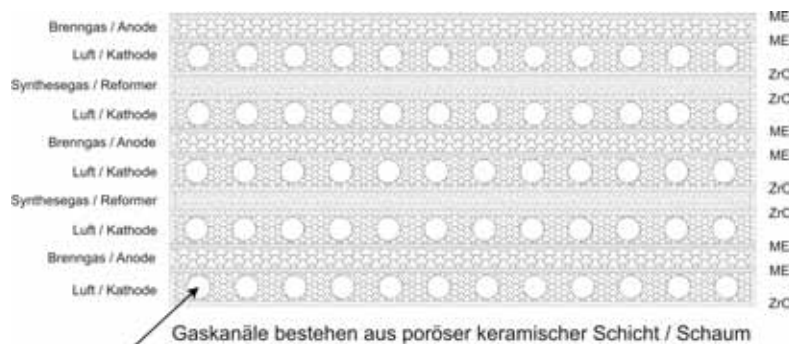


ABBILDUNG 4.24: Zweiter Entwurf SOFC-Stack-Design (DIR mit porösen Kanälen) (Vorderansicht)

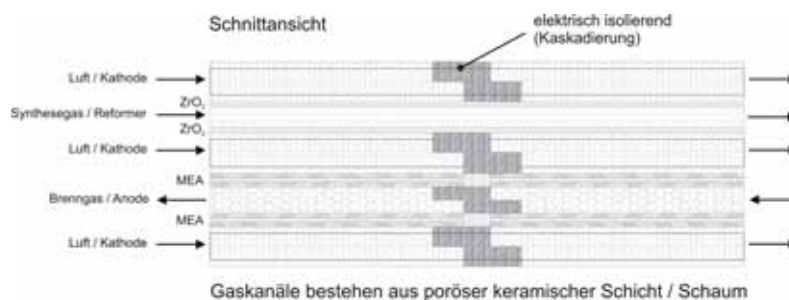


ABBILDUNG 4.25: Zweiter Entwurf SOFC-Stack-Design (DIR mit porösen Kanälen) (Seitenansicht)

4.2.1.3 Endgültiges, drittes Stack-Design

Der dritte und bezüglich der vorliegenden Arbeit endgültige konstruktive Entwurf, welcher für die weiteren Betrachtungen und Analysen verwendet wird, entspricht der in Kapitel 4.1.1.1 mittels Morphologischer Kästen getroffenen Auswahl bezüglich der einzelnen Auslegungsdetails¹. Das bei diesem Entwurf verfolgte Grundprinzip ist die Verwendung von den Anforderungen entsprechend modifizierten, Standardkomponenten und -materialien. Das letztendlich ausgelegte, im Folgenden detailliert dargestellte Design, stellt eine Plattform für verschiedene Zelltypen dar und lässt sich je nach Anforderungen beispielsweise bezüglich Leistung und Brennstoff modular aufbauen und skalieren. Die der Erstellung der CAD-Zeichnungen vorausgegangene Auslegungsrechnung wird in Kapitel 6 näher beschrieben. Zusammengefasst erfolgte die Auslegung des Stacks unter Annahme bzw. Verwendung folgender Randbedingungen und charakteristischen Eigenschaften:

- Brennstoff: Methan/Erdgas
- direkte interne Reformierung (DIR) mit Anodenabgasrecycling (Stack-extern)
- Crofer-Rahmen-Struktur (inkl. Manifolding) mit einer Kanalhöhe von 1,5mm
- Glaslot zur Gasdichtung und elektrischen Isolierung
- Außenverschraubung
- Anoden-basierte MEA/Zellen (ASC) mit $\delta_{An} = 1\text{mm}$, $\delta_{El} = 10\mu\text{m}$, $\delta_{Ka} = 50\mu\text{m}$
- Kaskadierung durch Unterteilung der MEA in (hier 8 entsprechend ca. 6V pro Ebene) Segmente
- Segmente/Zellen mit ca. 15cm Breite und 2,5cm Länge
- elektrische Leistung von ca. 500W bei einer Stromdichte von $3000\text{A}/\text{m}^2$ und einem Brenngasnutzungsgrad von 90%
- Außenkontaktierung der Zellebenen
- Crofer-Blech-Struktur als Interkonnektor ($\delta_{IC} = 300\mu\text{m}$) der kaskadierte Struktur und zusätzliche Trägerstruktur für MEA
- interne und externe Parallelschaltung der Einzelzellen
- Zahnstruktur zur Strömungsvereinheitlichung durch lokale Erhöhung des Druckverlusts

Von den eingangs in Kapitel 2 aufgeführten Möglichkeiten zur Steigerung des elektrischen Wirkungsgrads von SOFC-Stacks sind bei dem hier vorgestellten Konzept folgende Punkte umgesetzt worden:

- Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades (Stromstärkewirkungsgrad) auf Werte von ca. 90% und mehr
- Erhöhung des Spannungswirkungsgrades durch Kaskadierung/serieller Verschaltung mehrerer Zellen und damit Verzicht auf Bipolarplatten
- Absenkung des Luftüberschusses auf thermodynamisch optimale Werte zwischen 2 und 3 (Reduzierung der Gebläseleistung) möglich durch interne Reformierung
- Verringerung der ohmschen Widerstände der MEA durch sehr dünne Elektrolytschicht aufgrund Verwendung anodengestützter Zelle
- Verringerung der ohmschen Widerstände der elektrischen Verschaltung des Stacks aufgrund geringerer Stromdichte/Stromstärke bedingt durch kaskadiertes Design
- Keine Teilverbrennung von Brennstoff für die endotherme Reformierung sondern Nutzung der SOFC-Abwärme (Prinzip der chemischen Wärmepumpe)
- Verwendung von Methan als Brennstoff (hoher Wasserstoffanteil und damit elektrochemischer Wasserstoffumsatzgrad höher als der von Kohlenmonoxid)
- Verwendung von CO_2 oder CO_2 -haltigen Gasen als Reformierungsmittel (höhere Reformierungswärme bei Reaktionen mit CO_2 (vergl. Tabelle 2.7))

Zusammenfassend können folgende Eigenschaften/Vorteile des neuen Stack-Designs genannt werden:

- Hoher elektrischer Systemwirkungsgrad durch Stack-interne Nutzung der SOFC-Abwärme für die endothermen Reformierungsreaktionen
- Erhöhter elektrischer Wirkungsgrad der SOFC bedingt durch die Erhöhung des Spannungswirkungsgrades und der Brenngasumsetzung aufgrund der kaskadierten Stack-Struktur

¹Der im Folgenden vorgestellte konstruktive Entwurf wurde am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWBT) zusammen mit Christian Wesemeyer und Sebastian Stenger entwickelt. Die CAD-Zeichnungen wurden im Rahmen der Arbeit von [Hel11] erstellt.

- erhöhte Synthesegasproduktion pro Mol Brennstoff im Vergleich zu POx und dadurch erhöhter Spannungswirkungsgrad aufgrund höherer Brenngaskonzentrationen auf der Anodenseite
- interne Kühlung durch integrierte Abwärmenutzung und damit gleichmäßigere Temperaturverteilung über den Stack bei geringem Luftüberschuss
- hohe volumetrische Leistungsdichte aufgrund fehlender bipolarer Platten und kompakter, integrierter Bauweise
- durch Parallelschaltung der Stack-Ebenen kein zwangsläufiger Ausfall des gesamten Stacks bei Defekt einer Stack-Ebene
- Stack-interner Ausgleich ungleicher Brenngasverteilung durch die Parallelverschaltung der Stack-Ebenen
- mittels Variation der internen Stack-Verschaltung (parallel/seriell) nahezu beliebig einstellbare Spannung und Stromstärke an den Klemmen
- Addition der Spannungen bei konstanter Stromdichte (durch serielle Verschaltung) führt zu höherer Leistungsdichte bei relativ geringen Stromdichten und geringen ohmschen Verlusten
- Kein Wassermanagement für den Stack-Betrieb aufgrund der Anodenabgasteilrezirkulation nötig

Die im Folgenden aufgeführten CAD-Zeichnungen des SOFC-Stack-Designs sind sortiert nach:

- Stack-Gesamtansichten
- Rahmen-/Deckel-/Boden-Ansichten
- Kontaktblech-Ansichten
- MEA-Ansichten

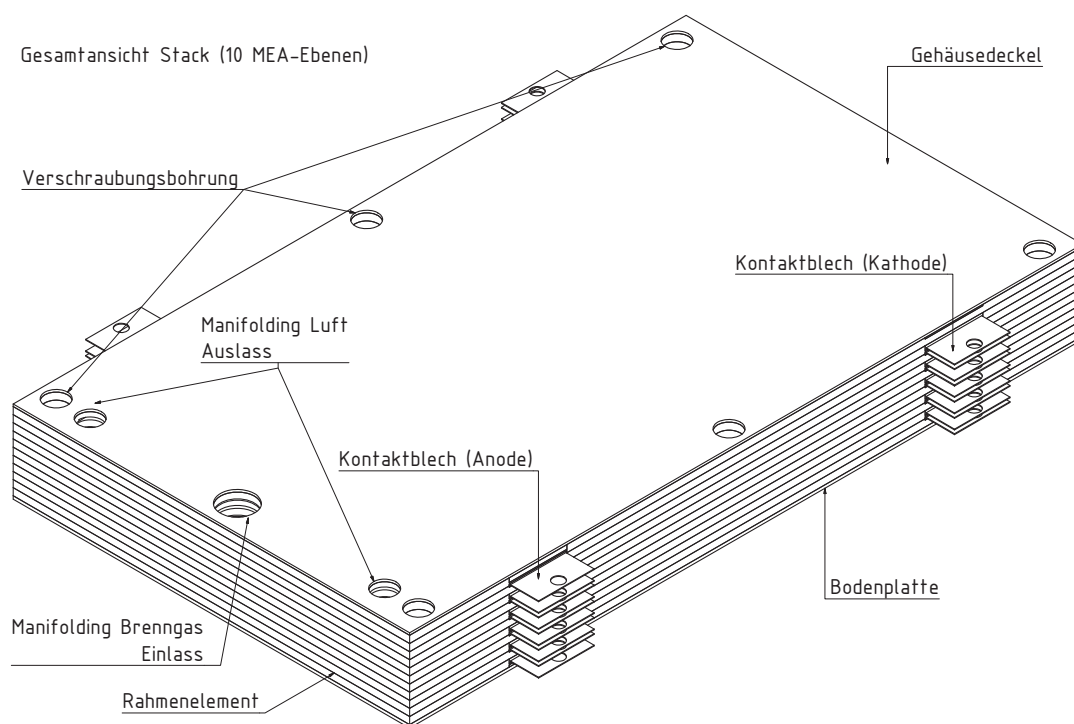


ABBILDUNG 4.26: Gesamtansicht SOFC Stack (10 MEA-Ebenen)

4.2 Konstruktion Stack und System

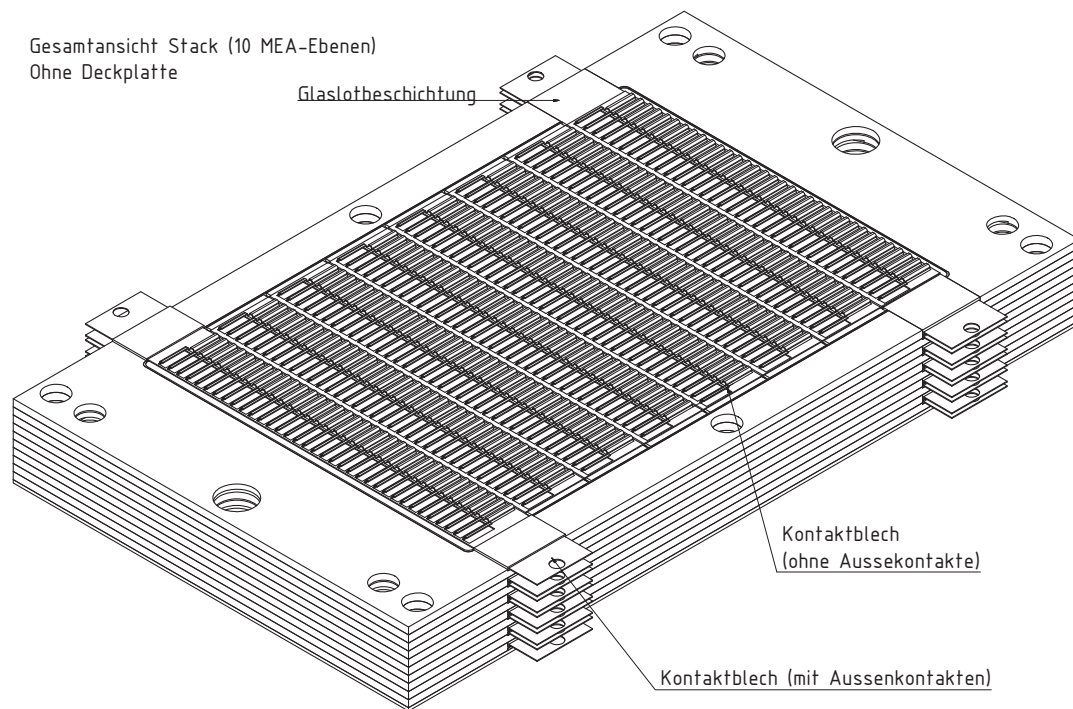


ABBILDUNG 4.27: Gesamtansicht SOFC Stack ohne Deckplatte (10 MEA-Ebenen)

Stack von oben

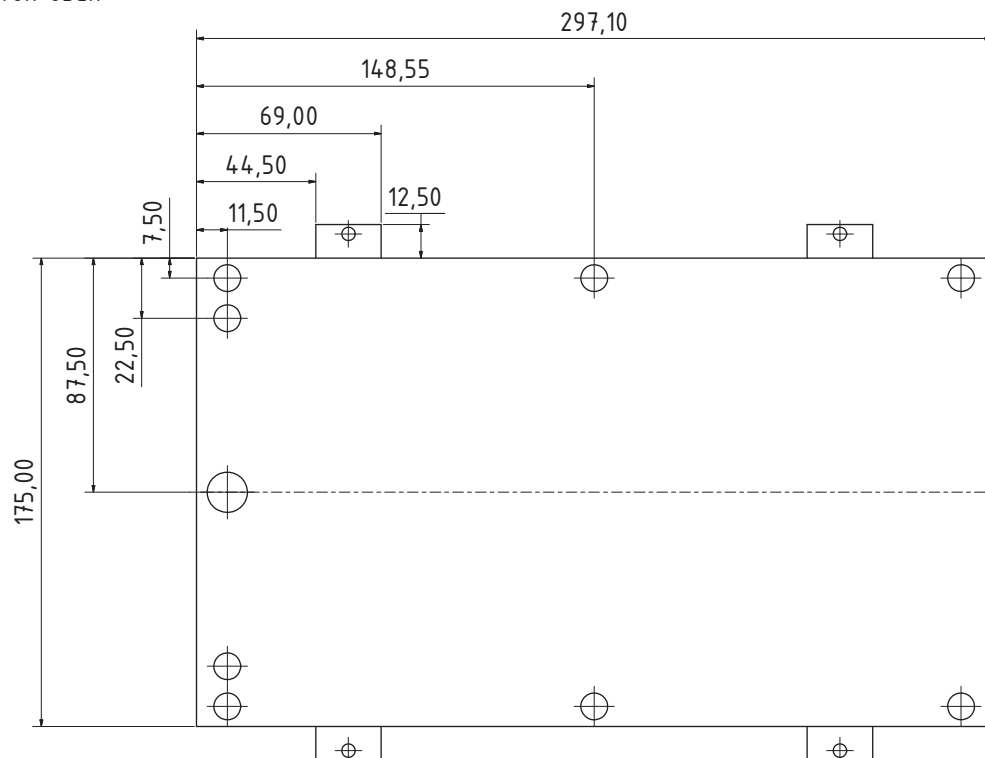


ABBILDUNG 4.28: SOFC Stack von oben mit Bemaßung

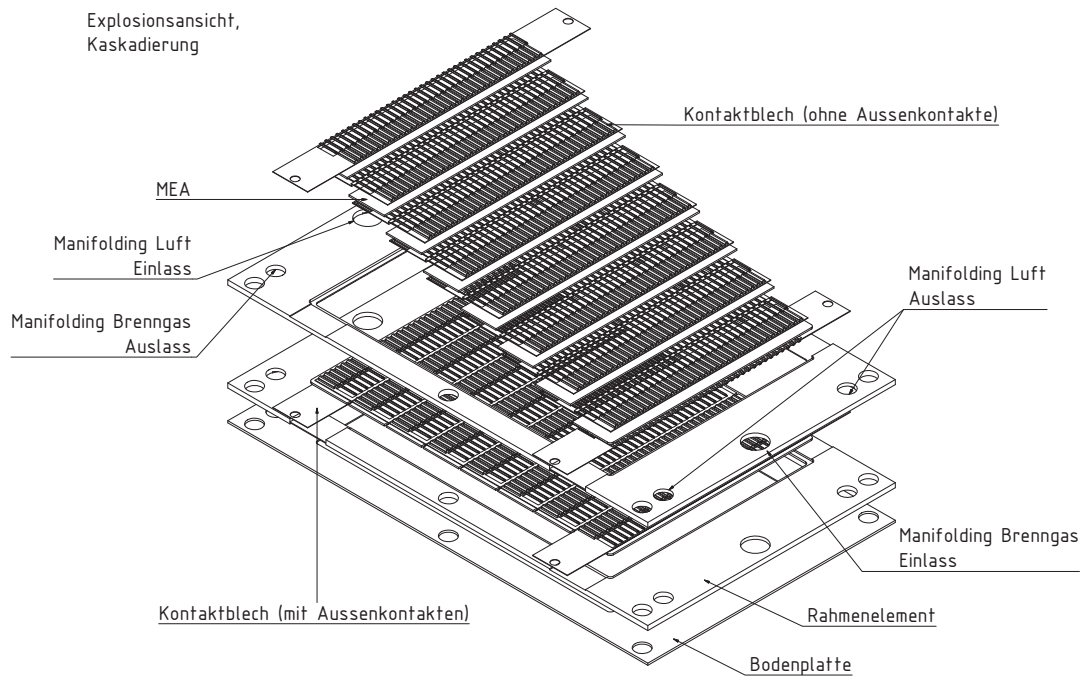


ABBILDUNG 4.29: Explosionsansicht Stack-Aufbau

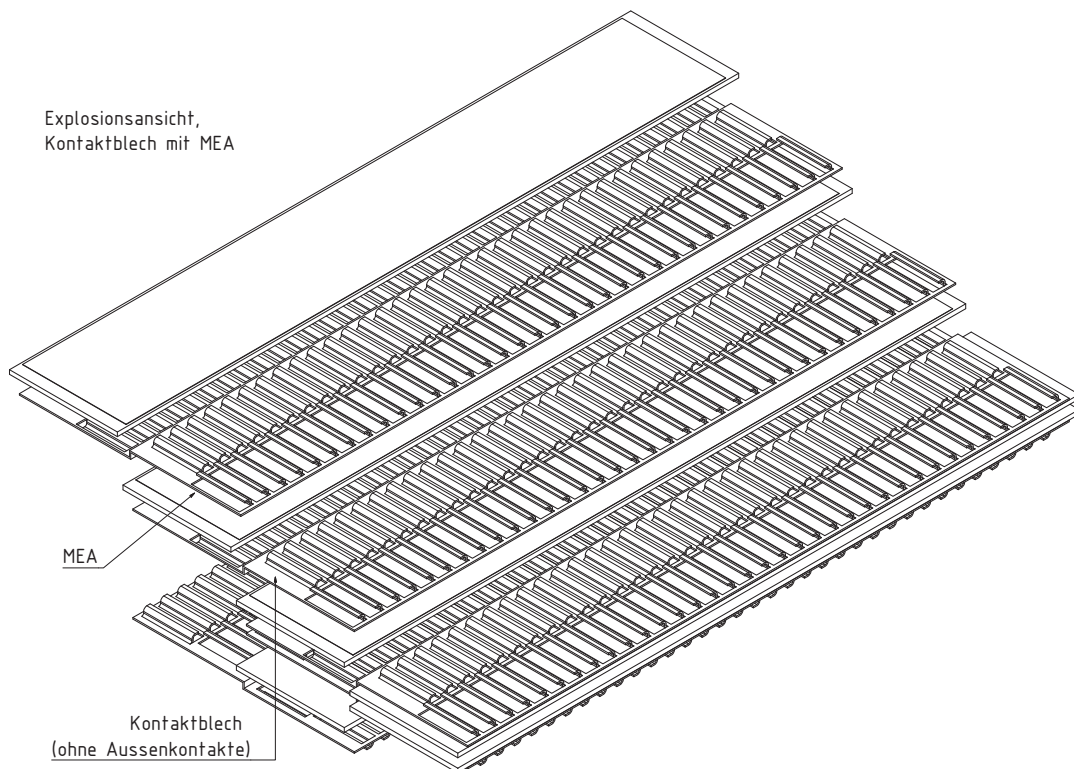


ABBILDUNG 4.30: Explosionsansicht MEA-Kontaktblech-Anordnung

4.2 Konstruktion Stack und System

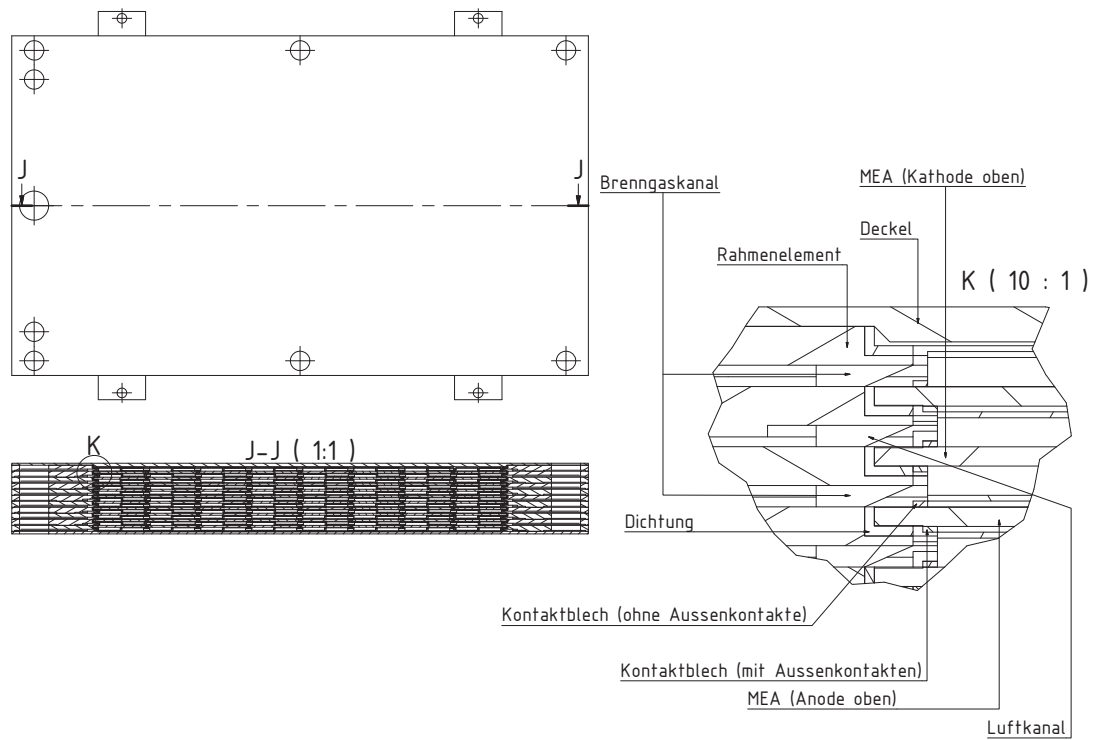


ABBILDUNG 4.31: Detaildarstellung 1 SOFC Stack

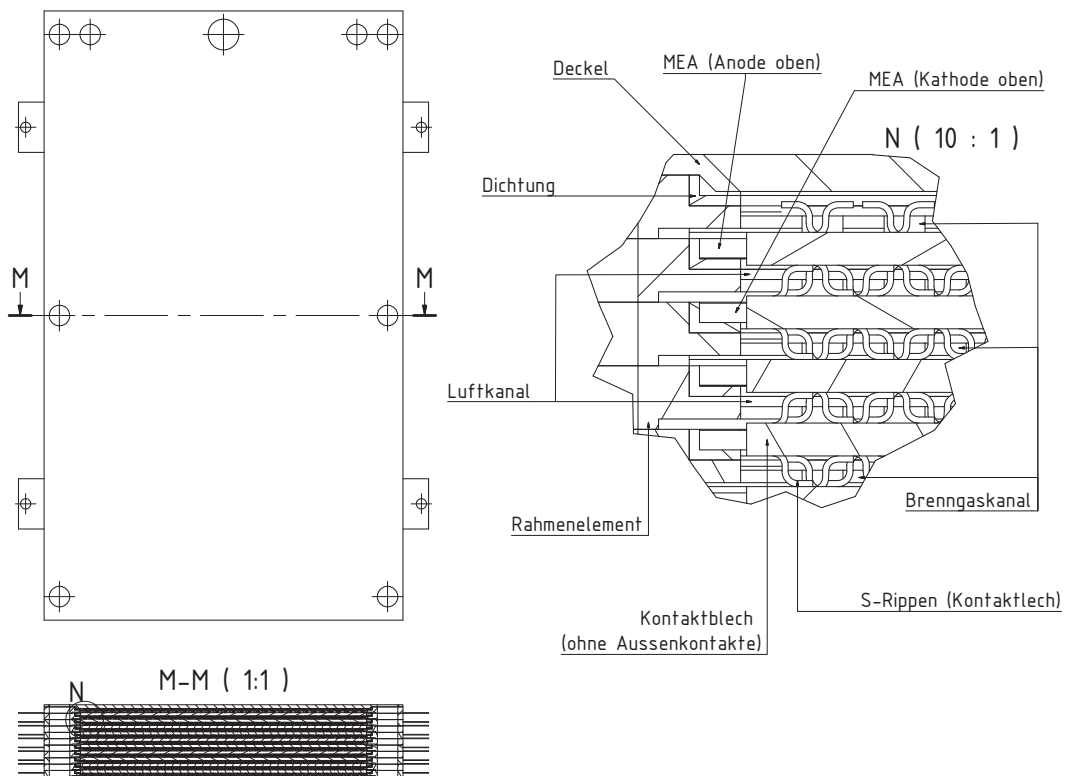


ABBILDUNG 4.32: Detaildarstellung 2 SOFC Stack

Stack Schnittebene J-J und M-M

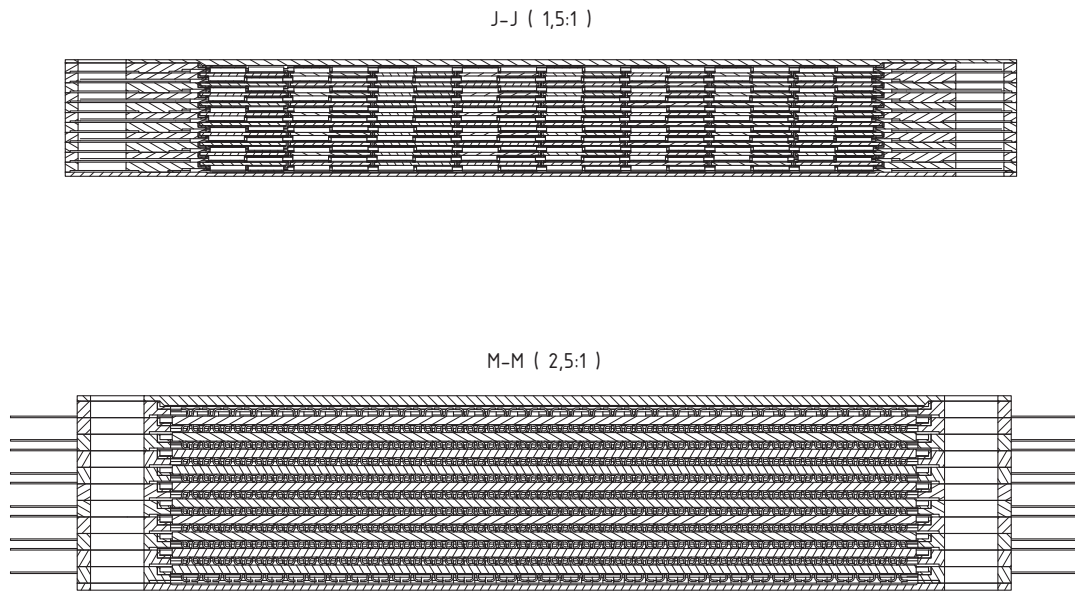


ABBILDUNG 4.33: Schnittdarstellung Stack

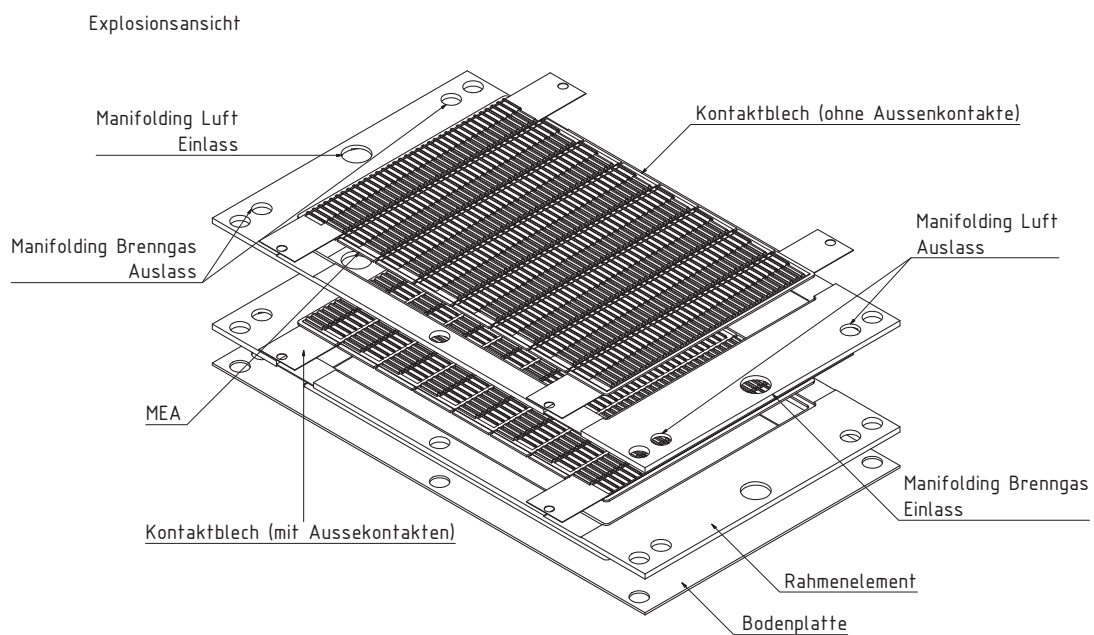


ABBILDUNG 4.34: Explosionsdarstellung von zwei Stack-Ebenen

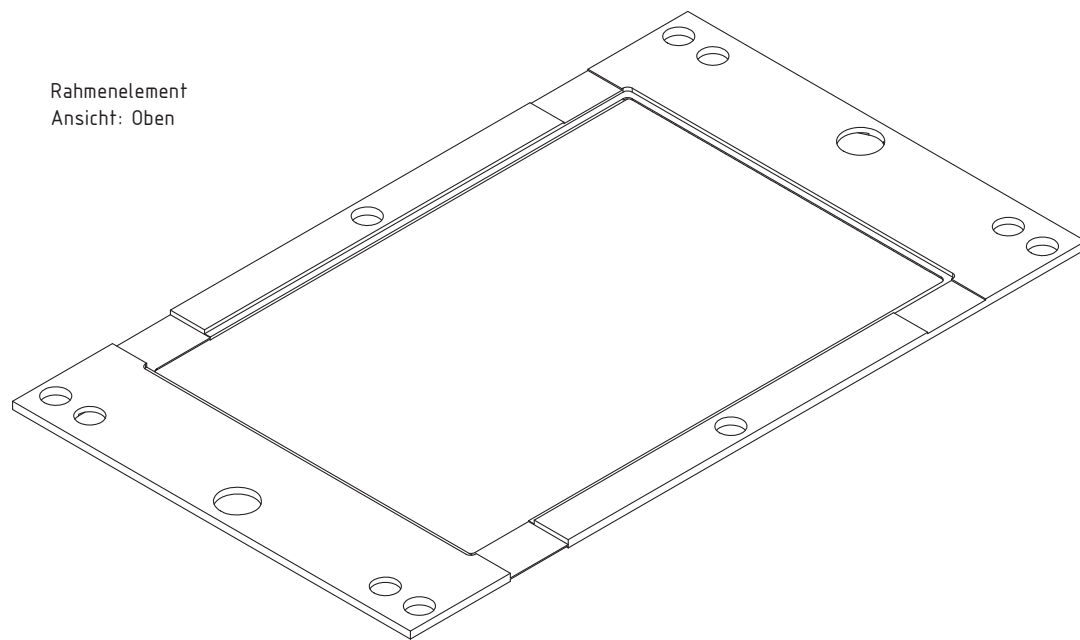


ABBILDUNG 4.35: Rahmenelement von oben

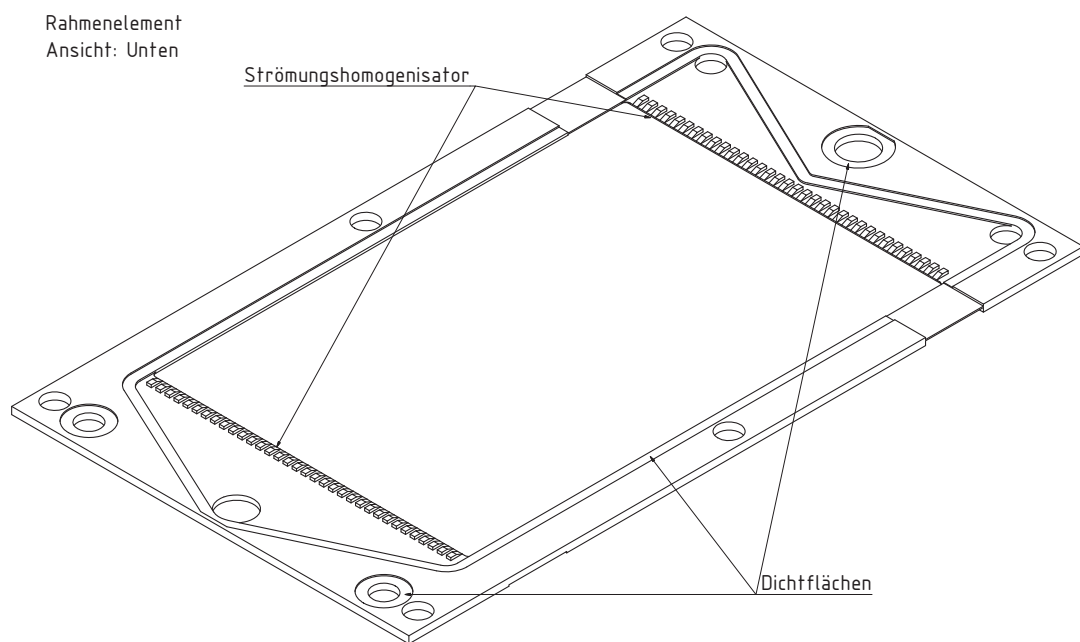


ABBILDUNG 4.36: Rahmenelement von unten

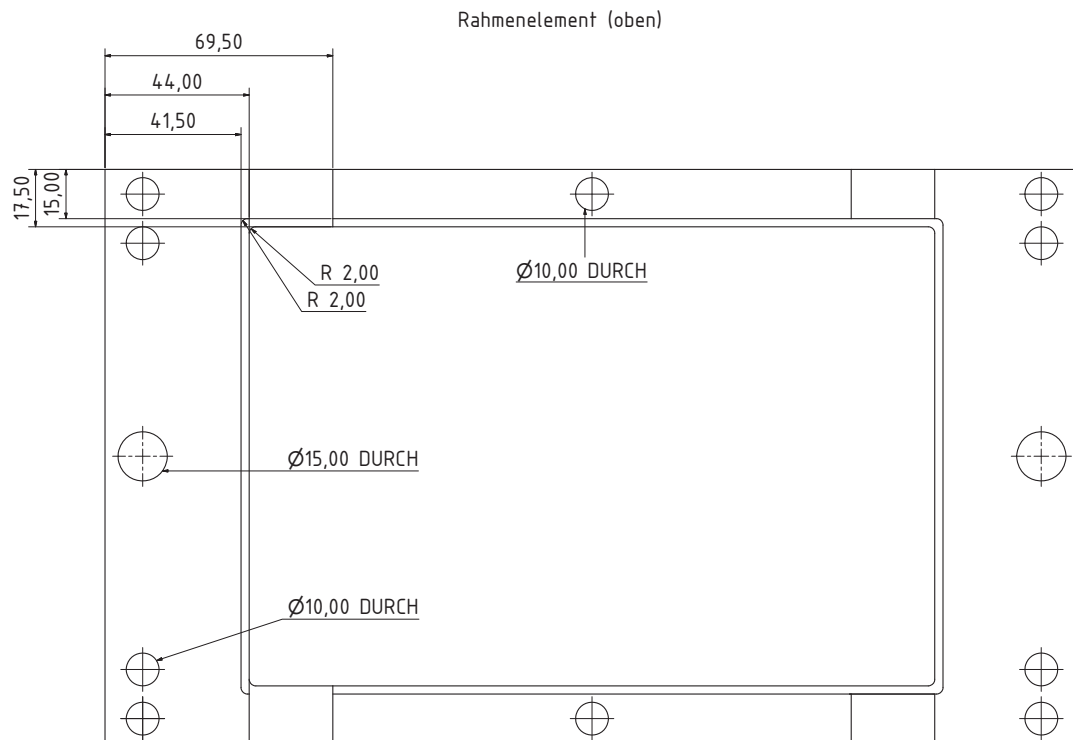


ABBILDUNG 4.37: Rahmenelement von oben mit Bemaßung

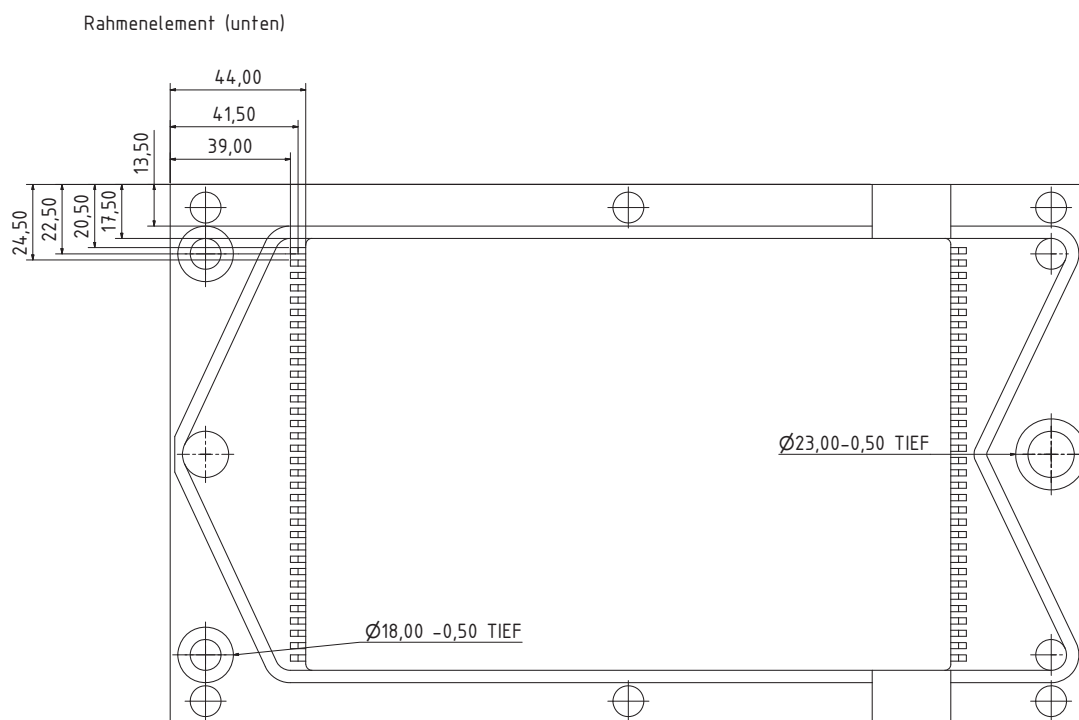


ABBILDUNG 4.38: Rahmenelement von unten mit Bemaßung

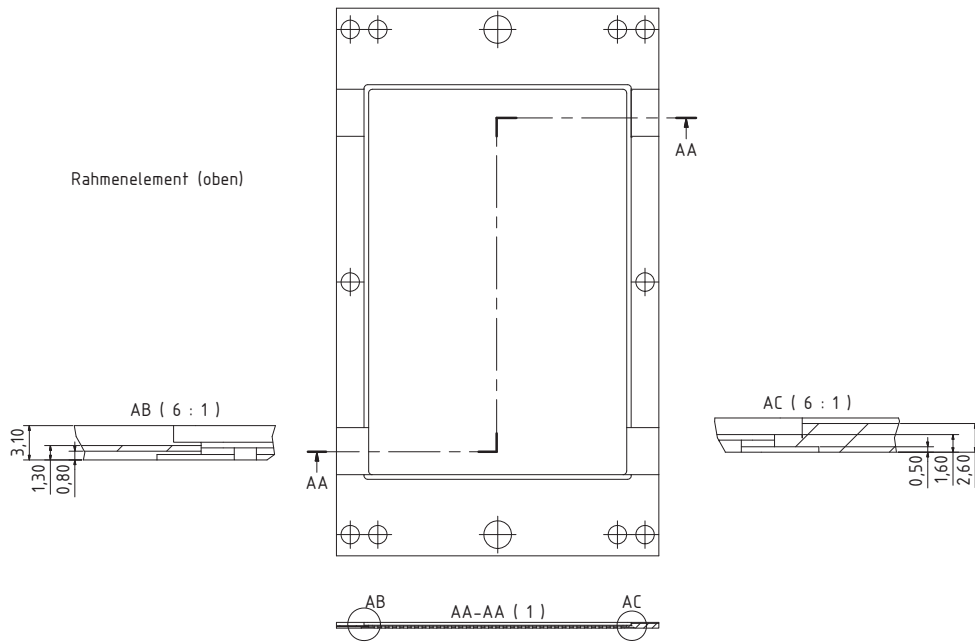


ABBILDUNG 4.39: Detaildarstellung Rahmenelement von oben

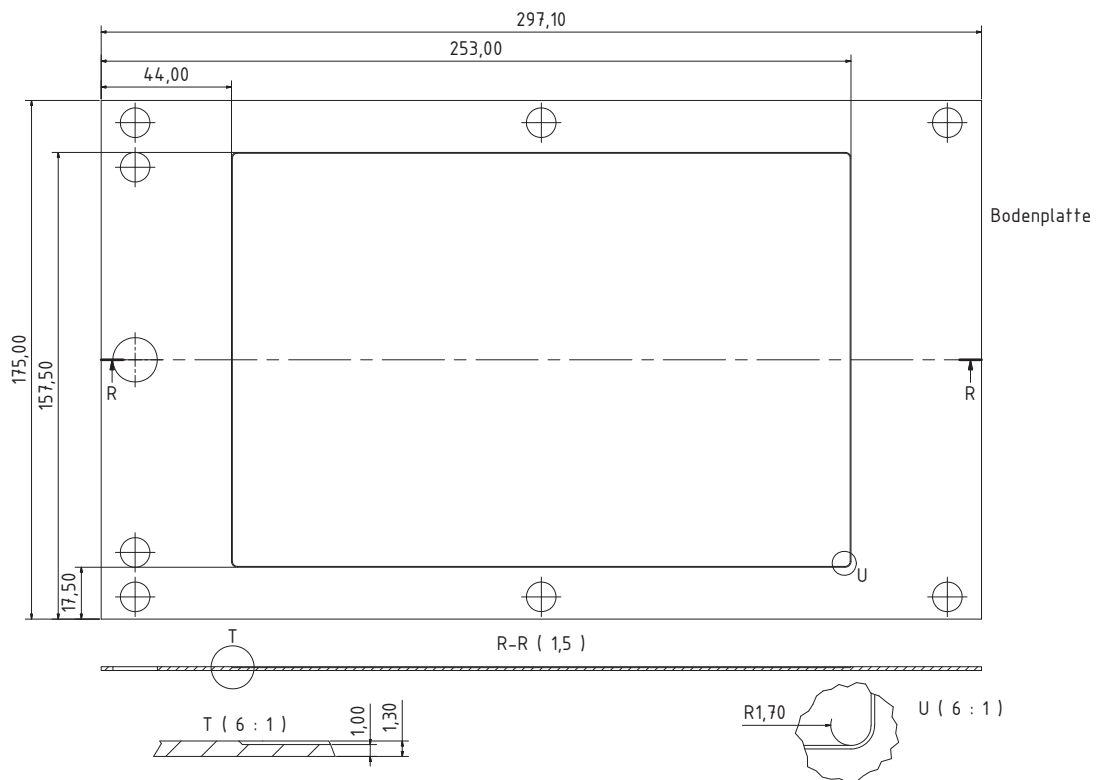


ABBILDUNG 4.40: Detaildarstellung Bodenplatte

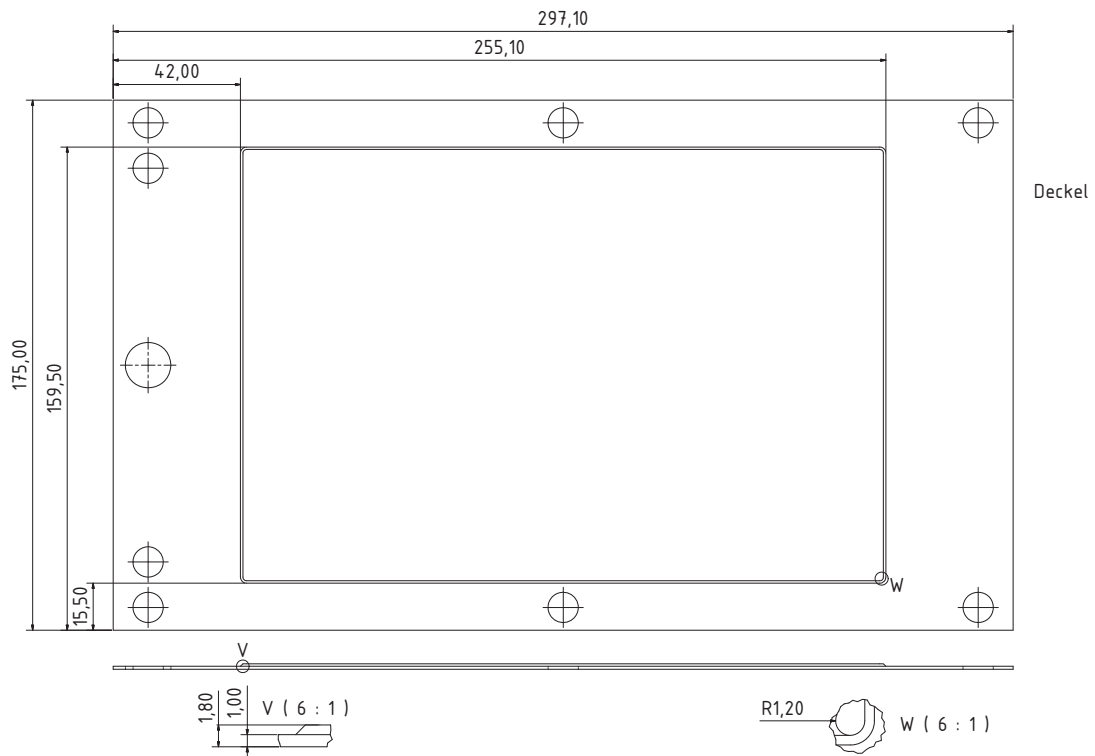


ABBILDUNG 4.41: Detaildarstellung Deckel

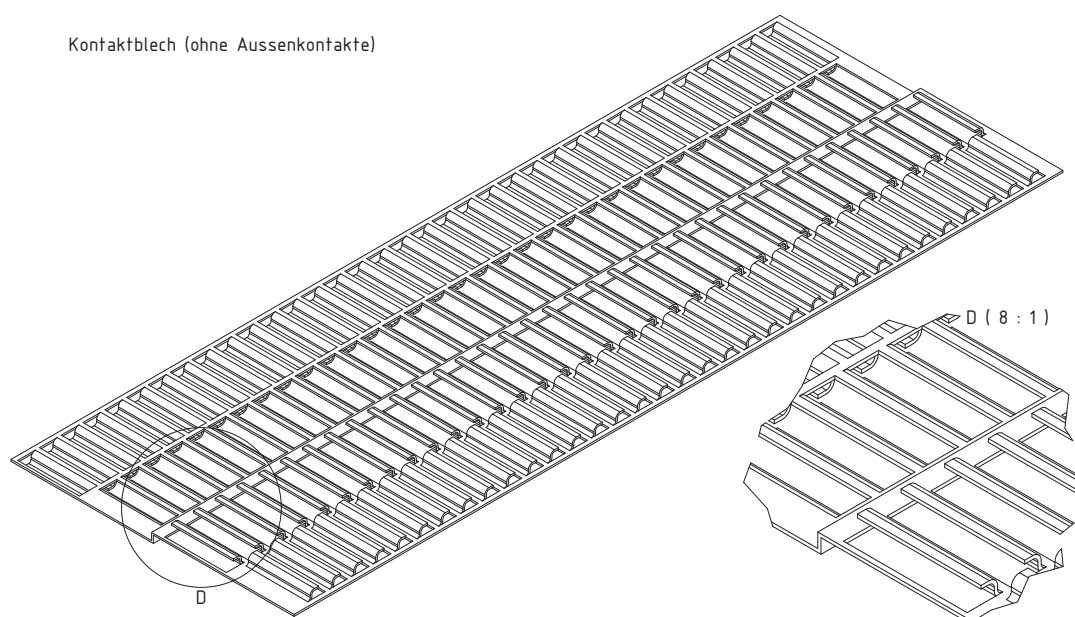


ABBILDUNG 4.42: Kontaktblech ohne Außenkontakte

4.2 Konstruktion Stack und System

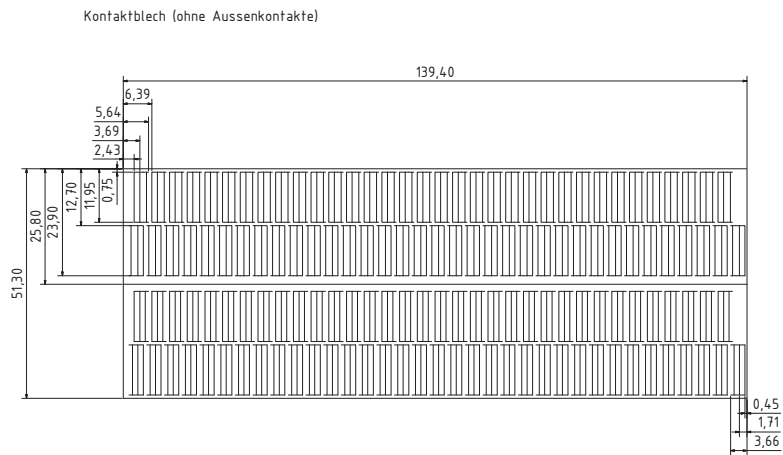


ABBILDUNG 4.43: Kontaktblech ohne Außenkontakte von oben mit Bemaßung

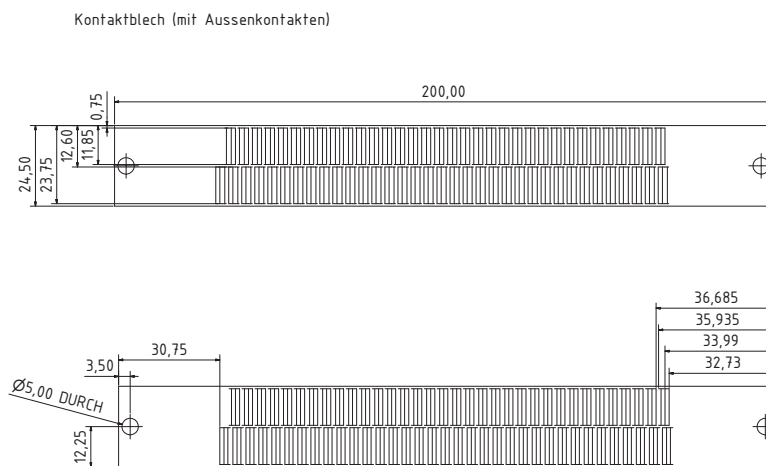


ABBILDUNG 4.44: Kontaktblech mit Außenkontakte von oben mit Bemaßung

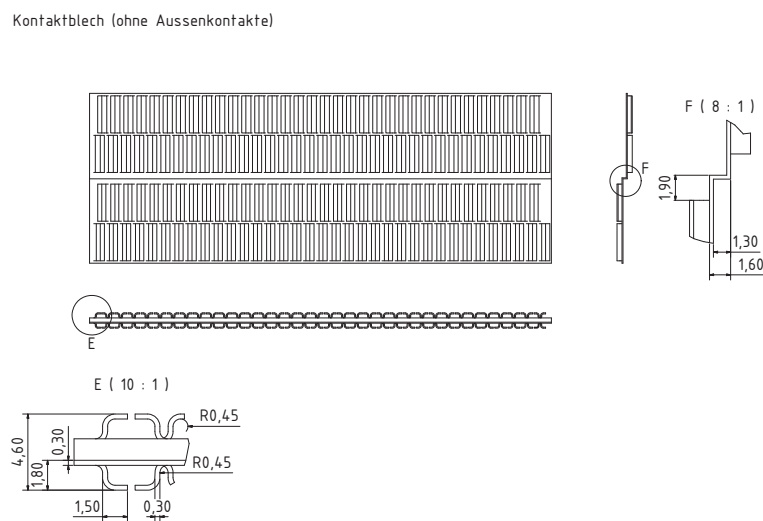


ABBILDUNG 4.45: Detaildarstellung Kontaktblech ohne Außenkontakte

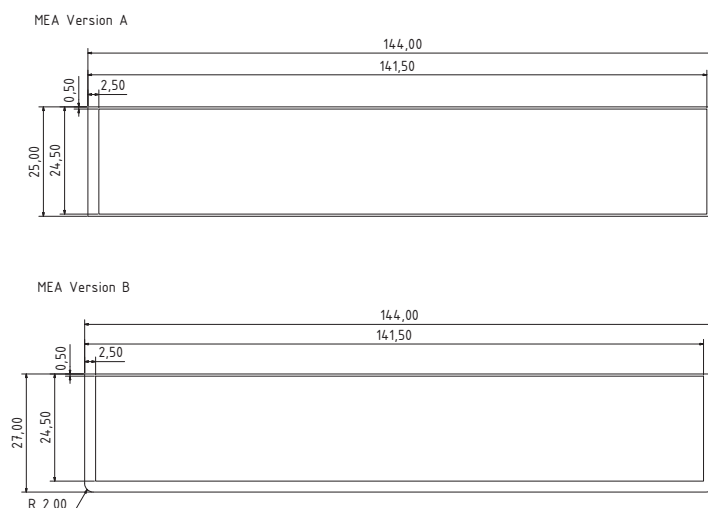


ABBILDUNG 4.46: MEA mit Bemaßung

4.2.1.4 Alternative Stack-Designs für höhere Kohlenwasserstoffe

Beim Einsatz höherer Kohlenwasserstoffe als Brennstoff kann die Umsetzung u.a. aufgrund der erhöhten Rußbildungsgefahr nur im begrenzten Umfang in einem DIR-Stack erfolgen. Als alternative Verfahrensvarianten kommen in Frage:

- DIR-Stack mit Stack-externer Vorreformierung mittels Anodenabgas der höheren Kohlenwasserstoffe zu einem Methan-reichen Brenngas
- IIR-Stack mit DIR-Umsetzung von (Rest-)Methan
- IR beheizt mittels Wärmeverschiebesystem SOFC/Reformer

Letztere Variante macht vor allem beim Einsatz zu vergasender, fester Brennstoffe Sinn und ist in Abbildung 4.53 skizziert. Bei gasförmigen Brennstoffen kann entweder eine Vorreformierung der höheren Kohlenwasserstoffe erfolgen oder der Reformierungsreaktor muss zur besseren Nutzung der SOFC-Abwärme baulich nach dem IIR-Prinzip in den SOFC-Stack integriert werden. Ein mögliches IIR-Design wurde anfänglich bereits in Abschnitt 4.2.1.1 vorgestellt. Das bei diesem Design auftretende Problem der zu hohen und ungleichmäßig verteilten Stack-internen Temperaturdifferenzen lässt sich lösen, indem die Anordnung von Reformierungsreaktor und SOFC nicht nebeneinander sondern entweder schichtweise übereinander oder Kanalweise abwechselnd erfolgt. Das IIR-Design bietet vor allem den Vorteil des SOFC-unabhängigen Einsatzes auf den eingesetzten, zu reformierenden Brennstoff abgestimmte Katalysatoren. Durch die Reformer-Ebenen/Kanäle kann alternativ auch ein inertes Kühlmedium geleitet und somit das IR-Design umgesetzt werden.

4.2.2 System-Design

Aufbauend auf der in Kapitel 4.1.2.1 mittels Morphologischer Kästen getroffenen Auswahl bezüglich der einzelnen Auslegungsdetails sind im Folgenden erste Entwürfe für den Aufbau des Gesamtsystems dargestellt. Grundlegendes Auslegungsziel ist das Erreichen eines möglichst kompakten und bezüglich der Komponenten hochintegrierten Aufbaus, wobei der SOFC-Stack die wichtigste Einheit darstellt. Der Systemaufbau richtet sich demnach nicht nach dem Design der Komponenten, sondern das Komponentendesign wird von Anfang an dem Systemdesign angepasst. Die vorgestellten Systementwürfe unterschieden sich im Wesentlichen aufgrund des Aggregatzustand des eingesetzten Brennstoffes sowie danach, ob eine CO_2 -Abscheidung und damit keine Nachverbrennung der Abgase erfolgt oder umgekehrt keine Abscheidung erfolgt und die Abgase nachverbrannt werden. Bei im Standardzustand flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen kommt ein DIR- oder IIR-SOFC-Stack-Design (ggf. mit Vorreformierung) zum Einsatz, wobei bei flüssigen Brennstoffen ein Brennstoffverdampfer integriert wird. Bei festen Brennstoffen wird das IIR-Design, wie bereits erwähnt, derart angepasst, dass die in den Stack integrierten Reformerkanäle von einem internen Kühlmedium durchströmt werden, welches die SOFC-Abwärme in einen allothermen Vergasungsreaktor überträgt (IR-Design). In allen Fällen erfolgt die Reformierung/Vergasung mit mittels Injektoren oder Hochtemperaturgebläsen teilrezirkuliertem Anodenabgas. Die einzelnen Komponenten werden soweit möglich planar ausgeführt, so dass

sich ein sehr kompakter Aufbau ergibt, welcher durch eine Hochtemperatur-Isolierung (Hotbox) ggf. mit Gehäuseumspülung umgeben ist. Die Anordnung der Komponenten untereinander erfolgt derart, dass sich möglichst immer die heißen Oberflächen der Einzelkomponenten berühren und die kalten Oberflächen nach außen gerichtet sind. Durch diese Konfiguration werden die nach außen gerichteten heißen Oberflächen minimiert. Der Einsatz von mikroporösen Hochtemperaturisolationmaterialien führt neben der erwähnten Komponentenanordnung zu sehr geringen thermischen Verlusten und damit zu einer für den Betrieb ausreichend hohen Zelltemperatur, hohen Abgastemperaturen, geringen Hotbox-Außenoberflächentemperaturen sowie zur Reduzierung der durch Verlustwärmeströme bedingten Temperaturgradienten innerhalb der Hotbox. Die CO_2 -Abscheidung erfolgt durch die Abkühlung und damit Kondensation des Wasserdampfs im Anodenabgas. Die Vermeidung von Restbrenngasbestandteilen im Anodenabgas wird entweder durch sehr hohe Umsatzraten in der SOFC ($U_f > 95\%$) oder durch kombinierte Umwandlung, Abscheidung und Rückführung von CO und H_2 in einem Membranreaktor realisiert. Um in dem Membranreaktor die H_2 -Abscheidungsrate zu erhöhen, kann eine Druckaufladung des Kreislaufes erfolgen. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass der elektrische SOFC-Wirkungsgrad mit zunehmendem Druck steigt und bei der Entspannung der heißen Abgase noch zusätzliche Abwärme in mechanische bzw. elektrische Energie umgewandelt werden kann. In Anlehnung an Abbildungen 2.17 und 2.18 besteht das zu entwickelnde und auszulegende hochintegrierte System-Design aus folgenden Teilkomponenten (die elektrische Konditionierung sowie MSR-Komponenten werden in dieser Arbeit nicht betrachtet; auf die Darstellung von Gebläsen wird bei den atmosphärisch betriebenen Systemen verzichtet):

- SOFC
- Reformer (ggf. integriert)
- Wärmeübertrager zur Vorwärmung und Abkühlung der Prozessgase sowie ggf. zur Abwärmeauskopplung
- Injektor und/oder Gebläse zur Anodenabgasrezirkulation
- Strömungsmaschinen zur Förderung der Fluide durch das System (und ggf. Entspannung bei Druckaufladung)
- Nachbrennkammer (bei Verzicht auf CO_2 -Abscheidung) oder
- bei optionaler CO_2 -Abscheidung in Brenngasvorwärmung integrierter H_2 -Membran-Reaktor sowie Anodenabgaskondensator
- thermische Isolierung der Komponenten („Hotbox“) ggf. mit mehrfacher Schichtung und Gehäuseumspülung

Von den eingangs in Kapitel 2 aufgeführten Möglichkeiten zur Steigerung des elektrischen Wirkungsgrads von SOFC-Systemen sind bei den hier vorgestellten Konzepten folgende Punkte umgesetzt worden:

- Partielle Rezirkulation des Anodenabgases als Reformierungsmittel (Nutzung der enthaltenen Abwärme, Wasserdampf, Kohlendioxid, unverbrannte Brennstoffe)
- partielle Rückführung von brennbaren Bestandteilen (vor allem Wasserstoff) des Anodenabgases (z.B. mittels H_2 -Abscheidemembran im Anodenabgas)
- Erhöhung des Betriebsdrucks des Brennstoffzellensystems auf 3-5 bar zur Steigerung des Spannungswirkungsgrades und zusätzlich Möglichkeit der Nutzung der SOFC-Abwärme für den Betrieb eines Expanders bzw. bei größeren Einheiten einer Gasturbine
- Nutzung der Abgas-Abwärme für weitere Kraftprozesse oder Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung
- Optional Nutzung des Überdrucks/Vordrucks des gasförmigen Brennstoffes zum Betrieb eines Injektors zur partiellen Anodenabgasrezirkulation bzw. zur Überwindung der Druckverluste im System
- Optimierung der Geometrie/Verschaltung der Komponenten bezüglich Druckverlustreduzierung durch kompaktes Systemdesign mit kurzen Gasstrecken
- CO_2 -Abscheidung ohne zusätzlichen Energieaufwand durch Verzicht auf Zusammenführung und Nachverbrennung von Anoden- und Kathodenabgas sowie Kondensation des Wasserdampfs aus dem Anodenabgas

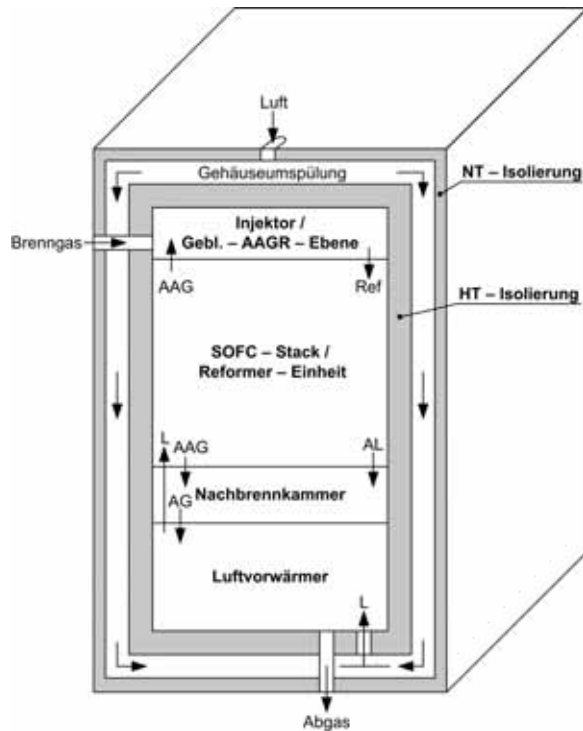


ABBILDUNG 4.47: Atmosphärisches System für gasförmige Brennstoffe mit Nachverbrennung

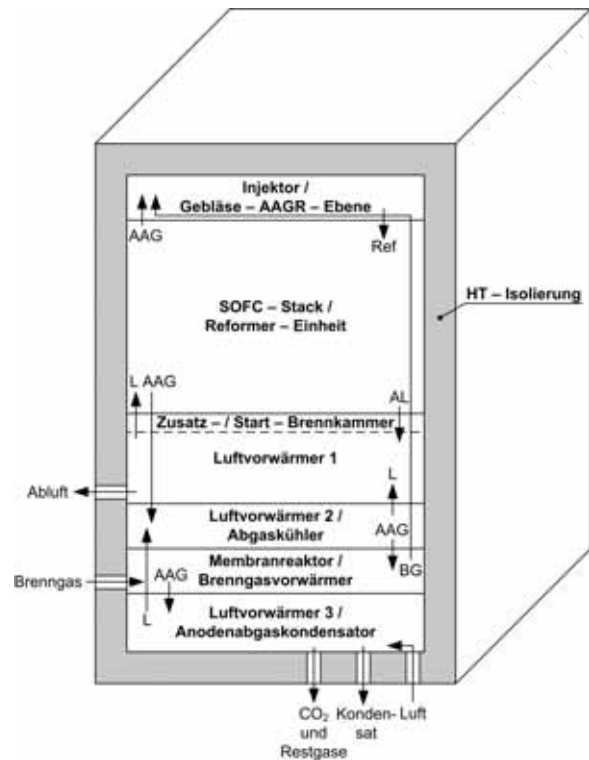


ABBILDUNG 4.48: Atmosphärisches System für gasförmige Brennstoffe mit H_2 -Membran und CO_2 -Abscheidung

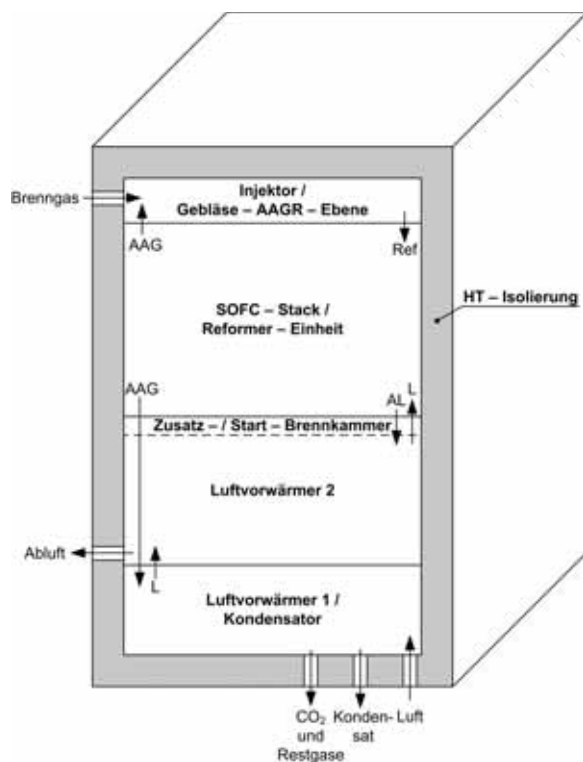


ABBILDUNG 4.49: Atmosphärisches System für gasförmige Brennstoffe mit hohem U_f und CO_2 -Abscheidung

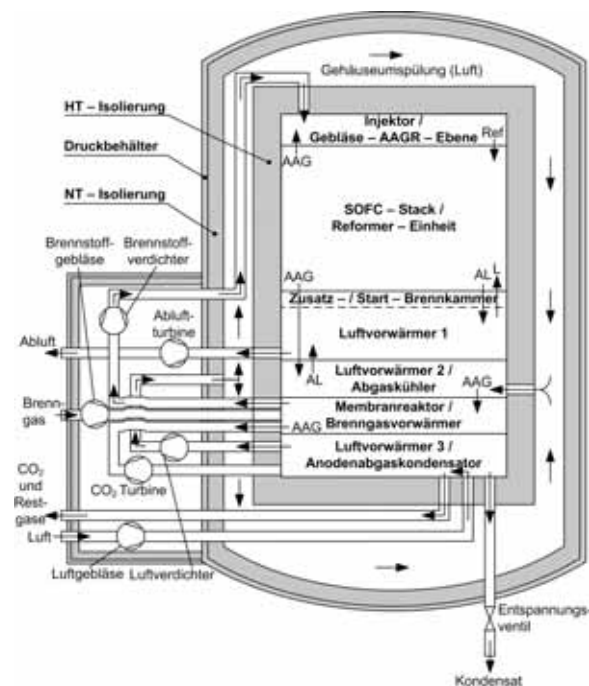


ABBILDUNG 4.50: Druckaufgeladenes System für gasförmige Brennstoffe mit H_2 -Membran und CO_2 -Abscheidung

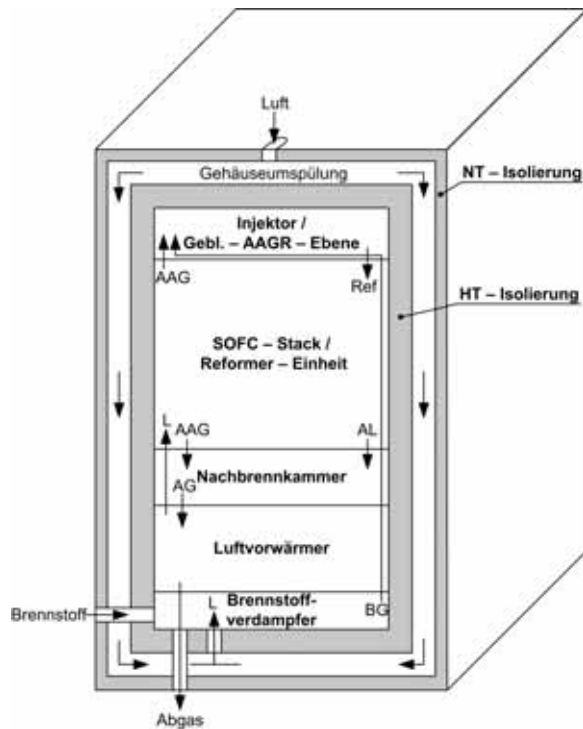


ABBILDUNG 4.51: Atmosphärisches System für flüssige Brennstoffe mit Nachverbrennung

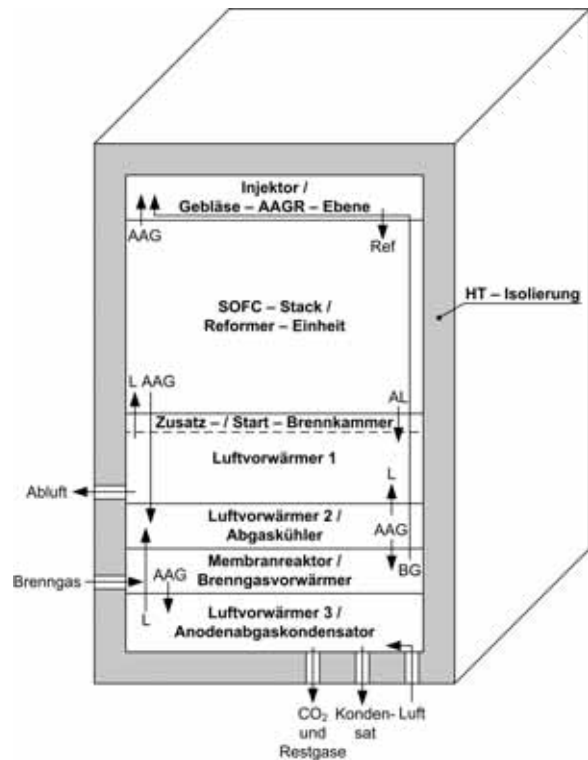


ABBILDUNG 4.52: Atmosphärisches System für flüssige Brennstoffe mit H_2 -Membran und CO_2 -Abscheidung

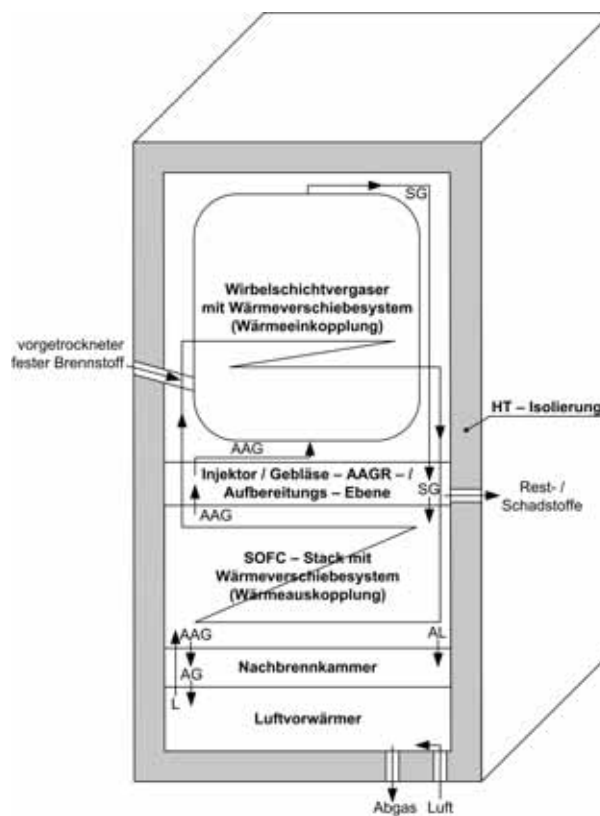


ABBILDUNG 4.53: Atmosphärisches System für feste Brennstoffe mit Nachverbrennung

4.2.2.1 Luftvorwärmer

Für die Vorwärmung und Abkühlung der Prozessgase kommen aufgrund ihrer kompakten Bauweise und ihrem planaren Design Plattenwärmeübertrager zum Einsatz. Die meiste Wärme muss im Luftvorwärmer übertragen werden, der demnach auch einen nicht unerheblichen Bauraum im System benötigt. Bei den vorliegenden Betriebstemperaturen kann auf metallische Materialien zurückgegriffen werden. Im heißen Bereich können SOFC-Werkstoffe wie Crofer 22 APU zum Einsatz kommen. Die Platten können je nach Material entweder verschweißt oder unter Verwendung entsprechender Dichtungen (z.B. Glaslot) zusammengefügt werden. Ein grundsätzlicher Aufbau ist in Abbildung 4.54 skizziert.

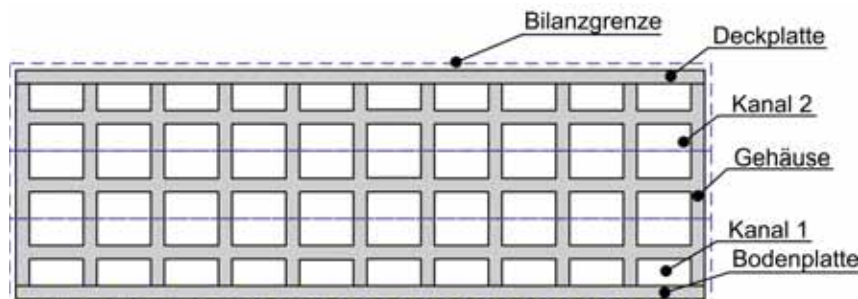


ABBILDUNG 4.54: Grundsätzliche Geometrie Plattenwärmeübertrager (Schnittansicht)

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, sollte die Anordnung des Luftvorwärmers im System derart erfolgen, dass die heißen Außenoberflächen möglichst an eine ebenfalls heiße Oberfläche einer anderen Komponente angrenzen und die kälteren Seite nach außen zur Isolierung ausgerichtet sind. Eine entsprechende Anordnung für einen im Gegenstrom betriebenen Plattenluftvorwärmer ist schematisch in Abbildung 4.55 verdeutlicht.

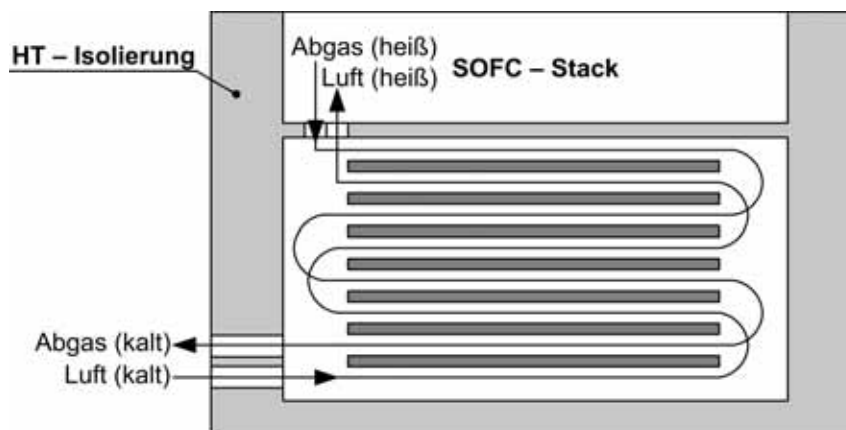


ABBILDUNG 4.55: Beispielhafte schematische Anordnung des Luftvorwärmers im System

4.2.2.2 Membranreaktor

Der in den Stack integrierte Wärmeübertrager (bevorzugt im Gegenstrom) zur Vorwärmung des frischen Brenngases durch Abkühlung des Anodenabgases des SOFC-Stacks wird so ausgeführt, dass die die Fluide trennende Wand nicht wie bisher üblich völlig gasundurchlässig ist, sondern selektiv, für bestimmte im Brenngas enthaltene Gaskomponenten bzw. Moleküle durchlässig ist. Die die Fluide (Brenngas und Anodenabgas des SOFC-Stacks) trennende Wand ermöglicht somit nicht nur eine Wärmeübertragung zwischen den Fluiden, sondern auch eine selektive Stoffübertragung. Die Trennwand ist für die im Anodenabgas verbliebenen in der SOFC elektrochemisch nicht umgesetzten Brenngaskomponenten, vor allem H_2 und CO , bzw. zumindest für eine der beiden Gaskomponenten, insbesondere H_2 , durchlässig, für die anderen im Abgas enthaltenen Gaskomponenten, insbesondere CO_2 und das frische Brenngas, aber nahezu undurchlässig. Eine Durchlässigkeit für Wasserdampf kann vorteilhaft sein, weil das Anodenabgasrecycling dadurch zumindest

teilweise vorweggenommen wird und darauf ggf. ganz verzichtet werden kann. Eine Umsetzungsmöglichkeit für die kombinierte Wärme- und Stoffübertragung besteht in der Verwendung von Molekularsieben als Wärmeübertragerwände, die beispielsweise für H_2 durchlässig sind. H_2 -Molekularsieve für diesen Temperaturbereich können aus einer porösen Keramik (SiC) als Trägerschicht mit einer bezüglich der Stoffdurchlässigkeit selektiv wirkenden Funktionsschicht (z.B. Platin-Composite-Verbindungen) bestehen [Wie00]. Aus dem Anodenabgas des SOFC-Stacks diffundieren durch die entsprechend ausgeführten Trennwände des Wärmeübertragers die nicht umgesetzten Brenngase in das der SOFC frisch zugeführte Brenngas (Methan, Propan, etc.) und werden so der Brennstoffzelle wieder als umsetzbares Brenngas zugeführt. Aufgrund der Abkühlung des Anodenabgases des SOFC-Stacks zur Vorwärmung des frischen Brenngases im Wärmeübertrager verschiebt sich das chemische Gleichgewicht der $CO - H_2O$ -Shift-Reaktion auf die Seite von H_2 und CO_2 . Die CO -Umsetzung kann durch den Einsatz geeigneter katalytisch aktiver Materialien, wie Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxid, noch erheblich gesteigert werden [Bra02a]. Zusätzlich wird im Wesentlichen H_2 durch die Trennwand diffundieren, so dass weiteres CO mit dem im Anodenabgas reichlich vorhandenen Wasserdampf zu H_2 und CO_2 reagiert. Dadurch diffundiert der zufolge der schnelleren Umsetzung von H_2 in der SOFC größere Anteil an CO im Anodenabgas als H_2 ins frische Brenngas. Bei hohen H_2 -Abscheidungsraten, dem Einsatz geeigneter Katalysatoren und entsprechend tiefen Temperaturen am Ende des kombinierten Wärme- und Stoffübertragers und Shift-Reaktors besteht das das SOFC-System verlassende Anodenabgas dann fast ausschließlich aus H_2O und CO_2 . Dieses Gemisch kann im Anschluss durch einfaches Auskondensieren des Wasserdampfs getrennt werden, so dass nahezu ausschließlich CO_2 übrig bleibt. Der Wärmeübertrager stellt somit eine Kombination aus Wärmeübertrager, H_2 (und evt. auch CO)-Übertrager sowie CO -Shift-Reaktor dar. Der wesentliche Vorteil dieser Kombination besteht zum einem in der Erhöhung des Wirkungsgrades des SOFC-Systems aufgrund der fast vollständigen Rückführung der brennbaren Bestandteile des Anodenabgases des SOFC-Stacks sowie in der Möglichkeit der vereinfachten CO_2 -Abscheidung hinter der SOFC durch Kondensation des Wasserdampfs [LS08] (vergl. Kapitel 4.2.1.1). Ein grundsätzlich möglicher Aufbau in planarer Form ist in Abbildung 4.56 skizziert. Durch Kanal 1, bezüglich der CO -Shift-Reaktion mit einer Katalysator-Schüttung gefüllt, strömt dabei das Permeat (Anodenabgas) und durch Kanal 2 das Retentat (Brenngas). Der Aufbau des Membranreaktors entspricht einem Festbett-Membranreaktor (PBMR) [Wie00].

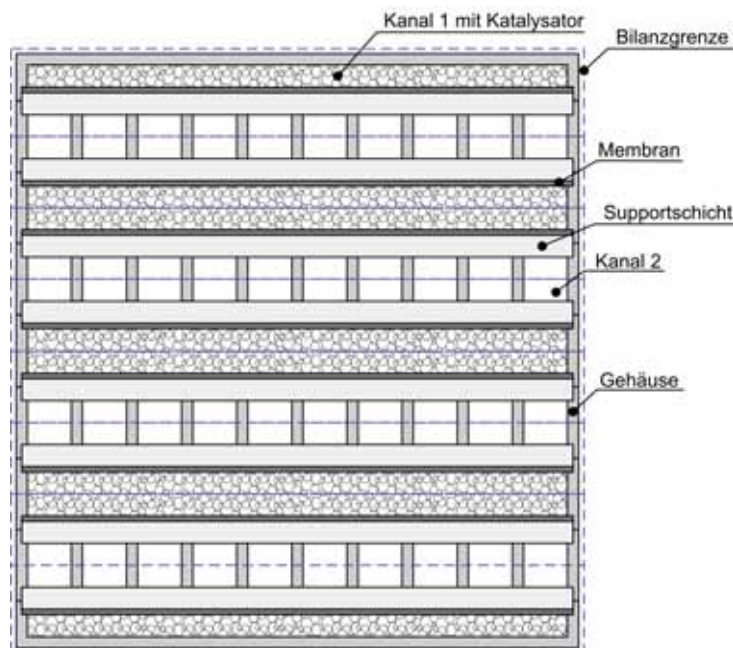


ABBILDUNG 4.56: Grundsätzliche Geometrie des Membranreaktors

5 Mathematische Beschreibung von SOFC-Systemen

Um das im vorherigen Kapitel mittels eines methodischen Konstruktionsprozesses ausgelegten, dem in Kapitel 2 beschriebenen Grundkonzeptes entsprechenden SOFC-System rechnerisch untersuchen und später hinsichtlich Machbarkeit, Funktionalität und Potential analysieren zu können, werden im Folgenden mathematische Modelle zur Beschreibung der Systemkomponenten vorgestellt. Allgemein zeichnet sich ein zu modellierendes System dadurch aus, das es einen Zweck hat, in der Regel unteilbar ist und definierte Grenzen aufweist [Bos92a]. Ein mathematisches Modell eines Systems stellt ein Gleichungssystem dar, dessen Lösung das Prozessverhalten für entsprechende Eingangswerte beschreibt [Den39]. Die Motivation für die Entwicklung von mathematischen Modellen besteht darin, die Möglichkeit zu schaffen, das Verhalten bzw. die Eigenschaften des modellierten Systems unter Verwendung des Modells für bestimmte Eingangs- und Randbedingungen zu untersuchen und zu charakterisieren (vergl. Kapitel 6 und Abbildung 6.1). Dabei sollte das zu entwickelnde Modell so einfach wie möglich, aber auch so komplex wie notwendig sein [ELLW09]. Das heißt, das Modell umfasst nicht alle Aspekte des betrachteten Systems, sondern beschreibt nur die ausreichend exakt, welche für eine belastbare Analyse der zu untersuchenden Eigenschaften relevant sind. Die Modellierung komplexer Systeme erfordert die Aufteilung des Gesamtsystems in Teilsysteme oder Untersysteme. Im Falle des SOFC-Systems kann der Gesamtprozess zum einen in die einzelnen Komponentenmodelle unterteilt werden und diese wiederum in parallel ablaufende, physikalisch-chemische Prozesse beschreibende Modelle. Der Prozess wird somit in abgegrenzte, wechselwirkende Bausteine zerlegt, die nicht nur auf makroskopischer Ebene, d.h. zwischen den Prozesskomponenten sondern auch Komponenten-intern rückgekoppelt sind. Dieser Modellierungsansatz wird in der Systemtheorie als Top-Down-Strategie oder Dekomposition bezeichnet [Fin05], [Sch95]. Ein mathematisches Prozessmodell muss folgenden allgemeinen Anforderungen gerecht werden [Sti06]:

- möglichst genaue Beschreibung des Verhaltens/der Eigenschaften des zu untersuchenden Systems
- schnelle und stabile Lösung des aufgestellten, das Modell bildenden Gleichungssystems
- Flexibilität bezüglich der Ein- und Ausgangswerte sowie der Randbedingungen

In Bezug auf die Modellierung von Kraftwerksprozessen, wie die zu untersuchenden SOFC-Systeme, muss das Modell geeignet sein, folgende Schritte bei der Auslegung entsprechender Prozesse und Kreisläufe zu ermöglichen [Win02], [ELLW09] (vergl. Kapitel 6):

- Auslegungsrechnung:
 - Modellierung und Verknüpfung der Teilmodelle basierend auf einem vorher entwickelten Prozess-Schaltschema inkl. entsprechend dimensionierter Komponenten
 - Modell liefert alle Zustandsgrößen an den Bilanzgrenzen der Komponenten
 - Wahl und Variation der charakteristischen Prozessdaten zur Analyse des Systemverhaltens
 - Auslegungsrechnung liefert die Basis für die detaillierte Dimensionierung und Bewertung des Prozesses/der Prozessschaltung (inkl. der Prozess-Komponenten) und der gewählten Prozessdaten
- Teillastrechnung:
 - basiert auf der Auslegungsrechnung und den darin dimensionierten Komponenten
 - Analyse des Betriebsverhaltens des ausgelegten Systems bei verschiedenen Lastpunkten
 - Teillastrechnung liefert die Basis für den rechnerischen Funktionsnachweis eines dimensionierten Systems bei Teillast

Bei der mathematischen Modellierung von technischen Systemen bietet sich folgendes Vorgehen an [Hag04], [ELLW09]:

- Definition des Problems/der Aufgabe/der Bilanzgrenzen
- Modellbildung durch Aufstellung der Bilanz- und Transportgleichungen; Identifikation der Ein- und Ausgangsgrößen, Zustandsgrößen und Parameter (z.B. geometrische Größen)
- ggf. Modellvereinfachung: Modellannahmen, Dimensionsanalyse/Skalierung, Linearisierung

- Wahl der numerischen Verfahren/Programmierung der Algorithmen
- Anwendung des Modells/Durchführung der Simulation
- Modellverifikation und -validierung
- ggf. Modellverbesserungen/-anpassungen

Mathematische Modelle technischer Systeme lassen sich unterteilen in Modelle basierend auf physikalisch, chemischen Prinzipien und in sogenannte empirische Modelle. Physikalisch begründete Modelle beruhen auf den Bilanz-, Transport- und Umwandlungsgleichungen von Masse, Energie, Impuls und Stoffen. Empirische Modelle werden durch die entsprechende Auswertung von Experimentaldaten ermittelt und sind im Gegensatz zu physikalischen Modellen demnach nur sehr begrenzt einsetzbar [Hag04]. Bei der im Folgenden vorgestellten Modellierung von SOFC-Systemen kommen beide Modellansätze zur Anwendung. Nach [Den39] besteht ein mathematisches Modell aus folgenden Bestandteilen:

- Fundamentale, empirische Modellgleichungen
- Unabhängige Variablen (Zeit, Ort)
- Zustandsgrößen (Temperatur, Druck, Konzentration, etc.)
- Parameter: Geometrische Daten (Abmessung), Stoffwerte, etc.
- Eingangs- und Randbedingung: Eintrittsströme, -drücke, -temperaturen, etc.

Die fundamentalen Modellgleichungen können unterteilt werden in [ELLW09]:

- Bilanzgleichungen für:
 - Massen
 - Stoffe und Phasen
 - Energie
 - Impuls
- Transportgleichungen und Stoffgesetze für:
 - Wärmeleitung (z.B. Fouriersches Wärmeleitgesetz)
 - konvektiver Wärmetransport
 - Strahlung
 - Diffusion (z.B. Fick'sches Diffusionsgesetz)
 - konvektiver Stofftransport
 - Stoff- und Phasenumwandlung (Zustandsgleichungen/Ideales Gasgesetz, Materialgesetze, Kinetik chemischer Reaktionen, etc.)

Basierend auf diesen Fundamentalgleichungen beschreiben mathematische Modelle von Komponenten, wie chemischen Reaktoren, den Zusammenhang von Beurteilungsgrößen wie Ausbeute und Umsatz von Prozessvariablen wie [Hag04]:

- Design-Parameter (Geometrie und Art des Reaktors)
- Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Stoffströme, Zusammensetzungen)
- physikalisch-chemische Eigenschaften (thermodynamische Daten, Transporteigenschaften, kinetische Konstanten)

Der allgemeine Aufbau eines Komponenten-Modells ist in Abbildung 5.1 verdeutlicht.

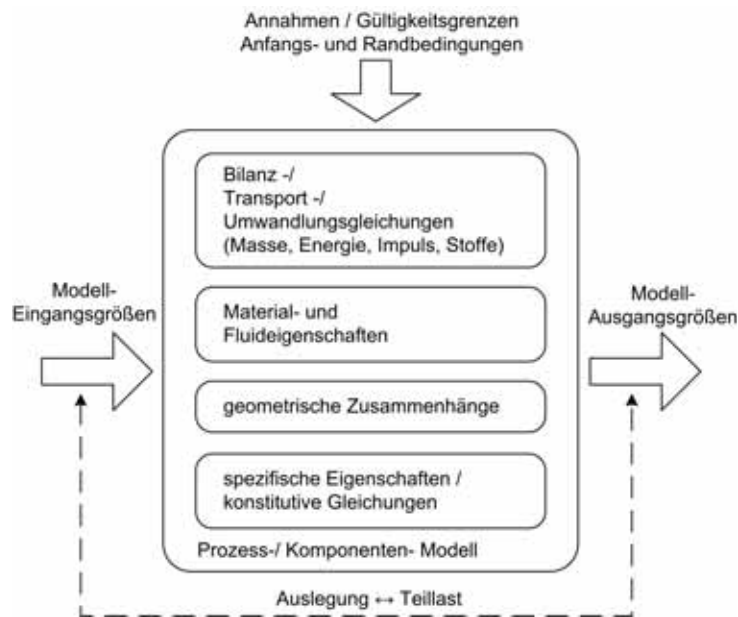


ABBILDUNG 5.1: Allgemeiner Aufbau eines Komponenten-Modells (eigene Darstellung in Anlehnung an [ELLW09], [Fis08])

Für die in der Regel kontinuierlich, d.h. von den Reaktionsstoffen zeitlich ununterbrochen durchströmt, betriebenen Brennstoffzellensysteme stehen bei der Modellierung zwei grundsätzliche Ansätze zur Reaktormodellierung zur Verfügung [Hag04]:

Bei dem **idealen Rührkesselreaktor** handelt es sich um einen Modellreaktor mit vollständiger Rückvermischung. Durch die gedachte Rührvorrichtung erfolgt eine ständige ideale Durchmischung, wodurch der Ausgangsstrom dieselben Eigenschaften (Zusammensetzung, Druck, Temperatur, etc.) besitzt wie der Reaktorinhalt. Die Reaktanden werden kontinuierlich zugeführt und die nicht umgesetzten Reaktanden sowie die Reaktionsprodukte kontinuierlich abgeführt. Das **ideale Strömungsrohr** hingegen stellt einen Modellreaktor ohne Rückvermischung in Strömungsrichtung des Fluides dar, wobei die Fluidelemente das Reaktionsvolumen mit gleicher Geschwindigkeit durchströmen. Die Zusammensetzung der reagierenden Mischung quer zur Strömungsrichtung ist allerdings konstant, d.h. es wird eine ideale Rückvermischung im Querschnitt angenommen. Die Auswahl des Modellreaktortyps bei der Modellierung hängt von der angestrebten Untersuchung und dem Umfang der darauf aufbauenden Analysen ab. Für eine rechnerische Untersuchung von komplexen, stark gekoppelten Gesamtprozessen bietet sich vor allem der Rührkesselreaktor als Modellierungsgrundlage an. In Verbindung mit Rührkesselmodellen machen nur räumlich nicht aufgelöste sogenannte makroskopische oder Null-Dimensionale (0 D)-Modelle Sinn. Entsprechend der Definition des Rührkesselreaktors bilden die Ein- und Austrittsparameter der Komponenten die Zustandsgrößen, wobei die Bilanzgleichungen für die Systemgrenzen aufgestellt werden und die das System beschreibenden Größen wie Temperatur, Druck oder die Zusammensetzung im Systeminneren als homogen verteilt angenommen werden. Spielen hingegen die Vorgänge innerhalb einer Komponenten eine wichtige Rolle, muss eine räumlich aufgelöste Modellierung erfolgen, d.h. die Zustandsgrößen (z.B. Temperatur, Druck, Konzentrationen, etc.) sind demnach abhängig von den Ortskoordinaten und die Bilanzgleichungen müssen für jeden diskreten Abschnitt aufgestellt werden [Fis08]. Für Fluide wird häufig die Hauptströmungsrichtung diskretisiert und über den Querschnitt ein vorgegebenes Profil angenommen [ELLW09]. Dieser ein-dimensionale (1 D) Modellierungsansatz entspricht dem idealen Strömungsrohr. Neben der Frage der räumlichen Auflösung muss bei der Modellierung noch die grundsätzliche Entscheidung getroffen werden, ob das stationäre oder instationäre Verhalten des zu modellierenden Systems untersucht werden soll. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Analyse der SOFC-Systeme ausschließlich für den stationären Zustand, d.h. die Zustandsgrößen variieren nicht mit der Zeit. Die bei instationären Vorgängen auftretende Variation der Zustandsgrößen aufgrund von Störungen oder Änderungen der Betriebsbedingungen mit der Zeit werden nicht untersucht [ELLW09].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende mathematischen Komponenten-Modelle entwickelt und in das institutseigene Kreislaufberechnungsprogramm ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm) implementiert und validiert (vergl. Kapitel 6.2) bzw. waren bereits in ENBIPRO vorhanden und wurden teilweise angepasst (siehe Kapitel 6.1 sowie bezüglich der detaillierten Beschreibung der Implementierung [HSO⁺11]):

Entwickelte Modelle:

- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)
- Reformierungsreaktor
- Vergasungsreaktor
- Membranreaktor
- Plattenwärmeübertrager
- Injektor
- Wirbelschichttrockner
- thermische Isolierung

Vorhandene/teilweise angepasste Modelle:

- Brennkammer
- Gegenstrom-Wärmeübertrager
- Rauchgas-Kondensator
- Verdichter
- Expander
- Pumpe
- Dampfturbine
- Drossel
- Ventil

Die Modellbeschreibung wurde wie folgt gegliedert:

- allgemeine Beschreibung/Problemdefinition/kurze Einleitung
- Modellskizze/Festlegung der Bilanzgrenze
- Annahmen, Vereinfachen, Randbedingungen, Gültigkeitsgrenzen
- Ein- Ausgangsgrößen
- allgemeine Bilanzierung (Masse, Energie, Verbrennungsrechnung)
- sowie zusätzlich je nach Komponente:
 - Wärme- und Stoffübertragung/thermisches Modell
 - Chemie/chemisches Modell
 - Elektrochemie (z.B. Überspannungen)/elektrochemisches Modell
 - Elektrik (Widerstände, Kaskadierung)/elektrisches Modell

5.1 Chemische Reaktoren

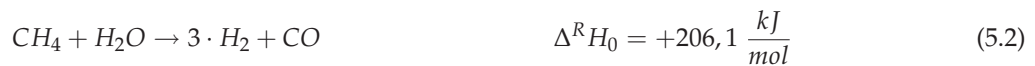
5.1.1 Reformierungsreaktor

Im Reformierungsreaktor reagieren flüssige, vorher verdampfte, und gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Methan mit einem Reformierungsmittel, z.B. Wasserdampf, ggf. unter Zuhilfenahme eines Katalysators zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf und Methan. Mit dem im Folgenden aufgeführten Modell können die in Kapitel 3 vorgestellten relevanten Reaktortypen partielle Oxidation (POx), autotherme Reformierung (ATR) sowie allotherme (Dampf-) Reformierung simuliert werden. Die Modell-Grundlage bildet der ideale Rührkesselreaktor (0 D, stationär) in Verbindung mit der Annahme des chemischen Gleichgewichts (vergl. Kapitel 2.1.3). Für die Bestimmung des von den Reaktionsbedingungen abhängigen Reaktionsgleichgewichts wird das Massenwirkungsgesetz für die CH_4 -Reformierungsreaktion, die CO-Shift-Reaktion sowie für die Reaktion von H_2S mit CO aufgestellt. Das Modell berücksichtigt, wie in Abbildung 5.2 skizziert, einen zugeführten, zu reformierenden sowie einen nach der Reformierung im chemischen Gleichgewicht befindlichen, abzuführenden Massenstrom. Darüber hinaus wird für gegebene Randbedingungen der von außen für die endotherme Reformierung ggf. noch zuzuführende Energiestrom sowie ein ggf. vorhandener Verlustwärmestrom an die Umgebung berechnet. Weiterhin werden einige Komponenten-spezifischen Werte, wie das Steam-to-Carbon-Ratio (STCR), berechnet (siehe Tabelle 5.1). Bei der Entwicklung des mathematischen Modells des Reformierungsreaktors wurde auf folgende Quellen zurückgegriffen: [Dre99], [Bae02], [Mon03], [Hag04], [Net05b], [HPFK09], [CLL+10].

Im Modell berücksichtigte Reaktionsgleichungen:
Reaktionsgleichung für höhere Kohlenwasserstoffe:



Methan-Dampf-Reformierung:



CO-Shift-Reaktion:



Schwefelreaktion:



Zusätzlich kommt es vor allem bei für Reformierungsreaktoren relativ tiefen Betriebstemperaturen $T < 500^\circ\text{C}$ oder geringen Wasserdampf-Anteilen $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 < 1,5 - 2$ zur Kohlenstoffbildung nach den beiden folgenden Reaktionsgleichungen:

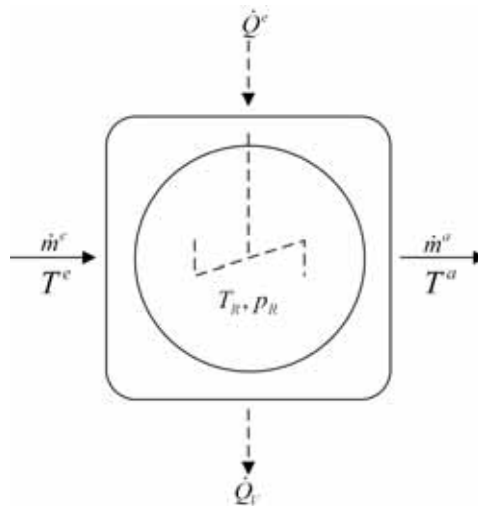


ABBILDUNG 5.2: Bilanzraum Reformer

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- idealer Rührkesselreaktor (Gasaustrittstemperatur gleich Reaktortemperatur sowie ideale Durchmischung im Reaktor)
- Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht (GGW) (Berücksichtigung einer Temperaturkorrektur ΔT_{GGW})
- ideales Gasverhalten (Realgaskorrektur mittels Fugazitäten)
- Geometrie nicht berücksichtigt
- vollständiger Umsatz bei Reaktionen
- vollständige Umsetzung aller höheren Kohlenwasserstoffe sowie O_2
- Modell nur für $\lambda < 1$ gültig
- Druckverluste werden pauschal festgelegt
- alle ein- und austretenden Stoffe liegen gasförmig vor
- C-Bildung wird überprüft aber nicht in Bilanzierung berücksichtigt

5.1 Chemische Reaktoren

- am Eintritt berücksichtigte Stoffe: C, H₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₈H₁₈, C₉H₁₂, C₁₂H₂₆, CH₃OH, C₂H₅OH, H₂O, CO₂, N₂, O₂, H₂S, COS, SO₂, Ar

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}^e	Eintrittsmassenstrom
	T^e	Temperatur Eintrittsmassenstrom
	p^e	Druck Eintrittsmassenstrom
	h^e	Spezifische Enthalpie Eintrittsmassenstrom
	\dot{Q}^e	zugeführter Wärmestrom
Austrittswerte	\dot{m}^a	Austrittsmassenstrom
	T^a	Temperatur Austrittsmassenstrom
	p^a	Druck Austrittsmassenstrom
	h^a	Spezifische Enthalpie Austrittsmassenstrom
	$x_{H_2}^a$	Molanteil H ₂ Reformat
	x_{CO}^a	Molanteil CO Reformat
	$x_{CH_4}^a$	Molanteil CH ₄ Reformat
	$x_{H_2O}^a$	Molanteil H ₂ O Reformat
	$x_{CO_2}^a$	Molanteil CO ₂ Reformat
	x_{COS}^a	Molanteil COS Reformat
	$x_{H_2S}^a$	Molanteil H ₂ S Reformat
	$x_{N_2}^a$	Molanteil N ₂ Reformat
	x_{Ar}^a	Molanteil Ar Reformat
	\dot{Q}_V	Verlustwärmestrom
	η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad
Komponenten-spezifisch	Δp	Druckverlust
	λ	Luftüberschuss
	ΔT_{GGW}	Korrekturtemperatur für GGW-Berechnung
	STCR	Steam-to-Carbon-Ratio
	OCR	Oxygen-to-Carbon-Ratio
	k_{Iso}	Wärmedurchgangskoeffizient Isolierung
	A_{aussen}	Außenfläche Isolierung
	T_U	Umgebungstemperatur

TABELLE 5.1: Parameter der Komponente Reformierungsreaktor

5.1.1.1 Bilanzierung

Für den in Abbildung 5.2 skizzierten Reformierungsreaktor gelten folgende Bilanzgleichungen:

Energiebilanz:

$$\dot{H}^e + \dot{Q}^e = \dot{H}^a + \dot{Q}_V \quad (5.7)$$

$$\text{mit } \dot{H} = \dot{m} \cdot (h(T, x_i) + H_u) \quad (5.8)$$

Verlustwärmestrom durch Isolierung an Umgebung:

$$\dot{Q}_V = k_{Iso} \cdot A_{ausen} \cdot (T_R - T_U) \quad (5.9)$$

Massenbilanz:

$$\dot{m}^a = \dot{m}^e \quad (5.10)$$

C- und O-Bilanz:

$$\begin{aligned} & \frac{x_{CO}^a + x_{CH_4}^a + x_{CO_2}^a + x_{COS}^a}{x_C^e + x_{CO}^e + x_{CH_4}^e + 2 \cdot x_{C_2H_6}^e + 3 \cdot x_{C_3H_8}^e + 4 \cdot x_{C_4H_{10}}^e + 8 \cdot x_{C_8H_{18}}^e + 9 \cdot x_{C_9H_{12}}^e + 12 \cdot x_{C_{12}H_{26}}^e + \dots} \cdot \dots \\ & \quad \dots \frac{x_{CH_3OH}^e + 2 \cdot x_{C_2H_5OH}^e + x_{CO_2}^e + x_{COS}^e}{x_{CO}^a + x_{H_2O}^a + 2 \cdot x_{CO_2}^a + x_{COS}^a} \\ & = \frac{x_{CO}^e + x_{CH_3OH}^e + x_{C_2H_5OH}^e + x_{H_2O}^e + 2 \cdot x_{CO_2}^e + 2 \cdot x_{O_2}^e + x_{COS}^e}{x_{CO}^e + x_{CH_3OH}^e + x_{C_2H_5OH}^e + x_{H_2O}^e + 2 \cdot x_{CO_2}^e + 2 \cdot x_{O_2}^e + x_{COS}^e} \end{aligned} \quad (5.11)$$

C- und H-Bilanz:

$$\begin{aligned} & \frac{x_{CO}^a + x_{CH_4}^a + x_{CO_2}^a + x_{COS}^a}{x_C^e + x_{CO}^e + x_{CH_4}^e + 2 \cdot x_{C_2H_6}^e + 3 \cdot x_{C_3H_8}^e + 4 \cdot x_{C_4H_{10}}^e + 8 \cdot x_{C_8H_{18}}^e + 9 \cdot x_{C_9H_{12}}^e + 12 \cdot x_{C_{12}H_{26}}^e + \dots} \cdot \dots \\ & \quad \dots \frac{x_{CH_3OH}^e + 2 \cdot x_{C_2H_5OH}^e + x_{CO_2}^e + x_{COS}^e}{2 \cdot x_{H_2}^a + 4 \cdot x_{CH_4}^a + 2 \cdot x_{H_2O}^a + 2 \cdot x_{H_2S}^a} \\ & = \frac{2 \cdot x_{H_2}^e + 4 \cdot x_{CH_4}^e + 6 \cdot x_{C_2H_6}^e + 8 \cdot x_{C_3H_8}^e + 10 \cdot x_{C_4H_{10}}^e + 18 \cdot x_{C_8H_{18}}^e + 12 \cdot x_{C_9H_{12}}^e + 26 \cdot x_{C_{12}H_{26}}^e + \dots}{4 \cdot x_{CH_3OH}^e + 6 \cdot x_{C_2H_5OH}^e + 2 \cdot x_{H_2O}^e + 2 \cdot x_{H_2S}^e} \end{aligned} \quad (5.12)$$

N₂-Bilanz:

$$\dot{n}_{N_2}^a = \dot{n}_{N_2}^e \quad (5.13)$$

Ar-Bilanz:

$$\dot{n}_{Ar}^a = \dot{n}_{Ar}^e \quad (5.14)$$

H₂S-Bilanz:

$$\dot{n}^a \cdot (x_{COS}^a + x_{H_2S}^a) = \dot{n}^e \cdot (x_{COS}^e + x_{H_2S}^e) \quad (5.15)$$

Gesetz von Dalton (Schließbedingung):

$$\sum x_i^a \stackrel{!}{=} 1 \quad (5.16)$$

(mit i = H₂, CO, CH₄, H₂O, CO₂, N₂, H₂S, COS, Ar)

Druckverlustgleichung (anstelle Impulsbilanz):

$$p^a = p^e - \Delta p \quad (5.17)$$

5.1 Chemische Reaktoren

5.1.1.2 Chemisches Modell

Luftüberschuss:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}^e}{0,5 \cdot \dot{n}_{H_2}^e + 1,0 \cdot \dot{n}_C^e + 0,5 \cdot \dot{n}_{CO}^e + 2 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e + 3,5 \cdot \dot{n}_{C_2H_6}^e + 5 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}^e + 5 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10}}^e + 12,5 \cdot \dot{n}_{C_8H_{18}}^e + \dots} \cdot \dots \frac{\dots}{12 \cdot \dot{n}_{C_9H_{12}}^e + 18,5 \cdot \dot{n}_{C_{12}H_{26}}^e + 1,5 \cdot \dot{n}_{CH_3OH}^e + 3 \cdot \dot{n}_{C_2H_5OH}^e + 1,5 \cdot \dot{n}_{COS}^e + 1,5 \cdot \dot{n}_{H_2S}^e} \quad (5.18)$$

Steam-to-Carbon-Ratio (STCR):

$$STCR = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_C + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_4} + 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_6} + 3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8} + 4 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10}} + 8 \cdot \dot{n}_{C_8H_{18}} + 9 \cdot \dot{n}_{C_9H_{12}} + 12 \cdot \dot{n}_{C_{12}H_{26}} + \dots} \cdot \dots \frac{\dots}{\dot{n}_{CH_3OH} + 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_5OH} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{COS}} \quad (5.19)$$

Oxygen-to-Carbon-Ratio (OCR):

$$OCR = \frac{\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_3OH} + \dot{n}_{C_2H_5OH} + \dot{n}_{H_2O} + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2} + 2 \cdot \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{COS}}{\dot{n}_C + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_4} + 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_6} + 3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8} + 4 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10}} + 8 \cdot \dot{n}_{C_8H_{18}} + 9 \cdot \dot{n}_{C_9H_{12}} + 12 \cdot \dot{n}_{C_{12}H_{26}} + \dots} \cdot \dots \frac{\dots}{\dot{n}_{CH_3OH} + 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_5OH} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{COS}} \quad (5.20)$$

Massenwirkungsgesetz für CH_4 -Reformierungsreaktion:



$$\Delta^R G_{CH_4}^{ref} = 3 \cdot G_{H_2} + 1 \cdot G_{CO} - 1 \cdot G_{CH_4} - 1 \cdot G_{H_2O} \quad (5.22)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{CH_4}^{ref}}{R \cdot T_R} - 2 \cdot \left(\frac{p_R}{p_0}\right) - (3 \cdot \ln(\phi_{H_2}) + 1 \cdot \ln(\phi_{CO}) - 1 \cdot \ln(\phi_{CH_4}) - 1 \cdot \ln(\phi_{H_2O})) = \quad (5.23)$$

$$\ln(K_x) = \frac{(x_{H_2}^a)^3 \cdot (x_{CO}^a)}{(x_{CH_4}^a) \cdot (x_{H_2O}^a)} \quad (5.24)$$

$$\text{mit } x_i^a = \frac{\dot{n}_i^a}{\dot{n}_{ges}^a} \quad (5.25)$$

$$(5.26)$$

Massenwirkungsgesetz für CO-Shift-Reaktion:



$$\Delta^R G_{CO}^{ref} = G_{H_2} + G_{CO_2} - G_{CO} - G_{H_2O} \quad (5.28)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{CO}^{ref}}{R \cdot T_R} - (1 \cdot \ln(\phi_{H_2}) + 1 \cdot \ln(\phi_{CO_2}) - 1 \cdot \ln(\phi_{CO}) - 1 \cdot \ln(\phi_{H_2O})) = \quad (5.29)$$

$$\ln(K_x) = \frac{(x_{H_2}^a) \cdot (x_{CO_2}^a)}{(x_{CO}^a) \cdot (x_{H_2O}^a)} \quad (5.30)$$

Massenwirkungsgesetz für Schwefelreaktion:



$$\Delta^R G_{Schwefel} = G_{COS} + G_{H_2} - G_{H_2S} - G_{CO} \quad (5.32)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{Schwefel}}{R \cdot T_R} - (1 \cdot \ln(\phi_{COS}) + 1 \cdot \ln(\phi_{H_2}) - 1 \cdot \ln(\phi_{H_2S}) - 1 \cdot \ln(\phi_{CO})) = \quad (5.33)$$

$$\ln(K_x) = \frac{x_{COS}^a \cdot x_{H_2}^a}{x_{H_2S}^a \cdot x_{CO}^a} \quad (5.34)$$

Überprüfung auf Rußbildung aufgrund Methanzerfall [Net05b]:

$$\Delta^R G_{CH_4-Zerfall} = 2 \cdot G_{H_2} + G_C - G_{CH_4} \quad (5.35)$$

$$a_c = \frac{p_0}{p_R} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta^R G_{CH_4-Zerfall}}{R \cdot T_R}\right) \cdot \left(\frac{x_{CH_4}^a}{(x_{H_2}^a)^2}\right) \geq! 1 \quad (5.36)$$

Überprüfung auf Rußbildung aufgrund Boudouard-Reaktion [Net05b]:

$$\Delta^R G_{Boudouard} = G_{CO_2} + G_C - 2 \cdot G_{CO} \quad (5.37)$$

$$a_c = \frac{p_0}{p_R} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta^R G_{Boudouard}}{R \cdot T_R}\right) \cdot \left(\frac{(x_{CO}^a)^2}{x_{CO_2}^a}\right) \geq! 1 \quad (5.38)$$

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta^R G}{\Delta^R H} \quad (5.39)$$

Anstelle von T_R kann die Gleichgewichtszusammensetzung mittels einer durch Experimente bestimmen, angepassten bzw. korrigierten Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} bestimmt werden:

$$T_{GGW} = T_R - \Delta T_{GGW} \quad (5.40)$$

5.1.2 Vergasungsreaktor

Im Vergasungsreaktor reagieren feste Kohlenwasserstoffe, vor allem Kohle und holzartige Biomasse, mit einem Vergasungsmittel, z.B. Wasserdampf, zu einem Synthesegas, welches vorwiegend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf und Methan besteht. Mit dem im Folgenden aufgeführten Modell können die in Kapitel 3 (vergl. Abbildung 3.2) vorgestellten, relevanten Reaktortypen allotherme und autotherme Vergasung simuliert werden. Die dem Vergaser zugrunde liegende Geometrie und das Vergaserdesign (Wirbelbett-, Festbett- oder Flugstromvergaser) werden nicht berücksichtigt. Die Modell-Grundlage bildet der ideale Rührkesselreaktor (0 D, stationär) in Verbindung mit der Annahme des chemischen Gleichgewichts (vergl. Kapitel 2.1.3). Für die Bestimmung des von den Reaktionsbedingungen abhängigen Reaktionsgleichgewichts wird das Massenwirkungsgesetz für die heterogene Boudouard-Reaktion, die heterogene Wassergas-Reaktion, die heterogene Methan-Bildungsreaktion sowie für die Schwefelwasserstoff-/Carbonylsulfit-Reaktion aufgestellt. Das Modell ist, wie in Abbildung 5.2 skizziert, unterteilt in eine Brennstoffvorwärmungs-/Wasser-Verdampfungszone und in eine Vergasungszone. In der Vorwärmungszone wird der für die Vorwärmung des Brennstoffes sowie der Vorwärmung, Verdampfung und Überhitzung des im feuchten Brennstoff enthaltenen Wasseranteils benötigte Wärmestrom ermittelt. In der Vergasungszone reagiert dann der vorgewärmte und getrocknete Brennstoff mit dem Vergasungsmittel, wobei das im Brennstoff enthaltene, verdampfte Wasser dem Vergasungsmittel zugerechnet wird. Die für die endothermen Vergasungsreaktionen benötigte Wärme wird entweder durch eine Teilverbrennung des zugeführten Brennstoffs mit über das Vergasungsmittel zugeführtem Sauerstoff (autotherme Vergasung) generiert oder von außen über interne Wärmeübertrager bzw. bei Wirbelschichtvergasern über das Bettmaterial zugeführt (allotherme Vergasung). Der nicht umgesetzte Brennstoff sowie der Anteil der Brennstoffasche, der den Reaktor nicht mit dem Synthesegas verlässt, werden zusammen mit dem optional verwendbaren Bettmaterial abgeführt. Dem Vergaser wird somit feuchter Brennstoff, Vergasungsmittel und ggf. Bettmaterial zugeführt und Produktgas sowie ein Feststoffmassenstrom bestehend aus nicht umgesetzten Brennstoff, Asche und ggf. Bettmaterial werden abgeführt. Zusätzlich werden Wärmeströme zur Brennstoffvorwärmung und optional für die Wärmebereitstellung bei allothermer Vergasung zugeführt. Ein Verlustwärmestrom berücksichtigt die thermischen Verluste über die Vergaseroberfläche an die Umgebung. Weiterhin werden einige Komponenten-spezifischen Werte berechnet (siehe Tabelle 5.3). Bei der Entwicklung des mathematischen Modells des Vergasungsreaktors wurde auf folgende Quellen zurückgegriffen: [Gum52], [Sch66], [KH01], [Bae02], [For03], [Zel04], [GF07], [ELLW09].

Im Modell berücksichtigte Reaktionsgleichungen:
Heterogene Boudouard-Reaktion:



5.1 Chemische Reaktoren

Heterogene Wassergas-Reaktion:



Methanbildung:



Schwefelwasserstoff-/Carbonylsulfit-Reaktion:

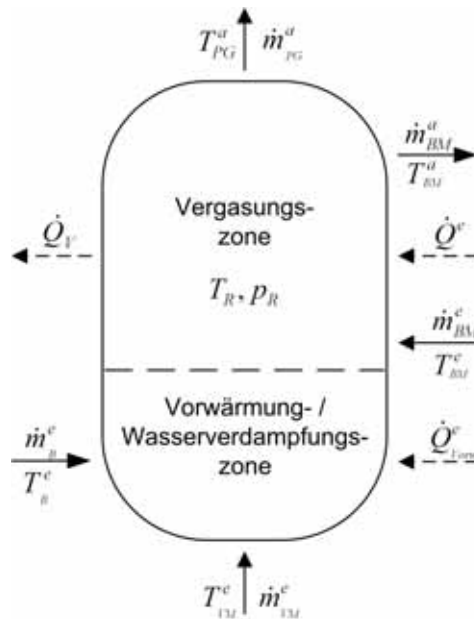


ABBILDUNG 5.3: Bilanzraum Vergaser

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- idealer Rührkesselreaktor (Gasaustrittstemperatur gleich Reaktortemperatur sowie ideale Durchmischung im Reaktor)
- ideales Gasverhalten (Realgaskorrektur mittels Fugazitäten)
- vollständige Umsetzung des festen Brennstoffs sowie O_2
- vollständiger Umsatz bei Reaktionen
- Geometrie nicht berücksichtigt
- Modell nur für $\lambda < 1$ gültig
- Druckverluste werden pauschal festgelegt
- fester Brennstoff: $C_a H_b N_c O_d S_e$ zusätzlich mit Wasser- und Ascheanteil (C, H, O, N, S, H_2O , a)
- berücksichtigte Vergasungsmittelbestandteile: H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , N_2 , O_2
- berücksichtigte Bettmaterialbestandteile: Sand, CaO , $CaCO_3$, C

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_B^e	Brennstoffmassenstrom
	T_B^e	Temperatur Brennstoff
	p_B^e	Druck Brennstoff
	h_B^e	Spezifische Enthalpie Brennstoff
	$\xi_{H,B}$	Massenprozent H Brennstoff
	$\xi_{C,B}$	Massenprozent C Brennstoff
	$\xi_{O,B}$	Massenprozent O Brennstoff
	$\xi_{N,B}$	Massenprozent N Brennstoff
	$\xi_{S,B}$	Massenprozent S Brennstoff
	$\xi_{H_2O,B}$	Massenprozent H_2O Brennstoff
	$\xi_{Asche,B}$	Massenprozent Asche Brennstoff
	\dot{m}_{VM}^e	Vergasungsmittelmassenstrom
	T_{VM}^e	Temperatur Vergasungsmittel
	p_{VM}^e	Druck Vergasungsmittel
	h_{VM}^e	Spezifische Enthalpie Vergasungsmittel
	\dot{m}_{BM}^e	Bettmaterialmassenstrom Eintritt
	T_{BM}^e	Temperatur Eintritt Bettmaterial
	p_{BM}^e	Druck Eintritt Bettmaterial
	h_{BM}^e	Spezifische Enthalpie Eintritt Bettmaterial
	\dot{Q}_{Vorw}^e	zugeführter Wärmestrom Brennstoffvorwärmer
	\dot{Q}^e	zugeführter Wärmestrom Vergasungsreaktor
Austrittswerte	\dot{m}_{PG}^a	Produktgasmassenstrom
	T_{PG}^a	Temperatur Produktgas
	p_{PG}^a	Druck Produktgas
	h_{PG}^a	Spezifische Enthalpie Produktgas
	$x_{H_2,PG}$	H_2 -Mol-Anteil Produktgas
	$x_{CO,PG}$	CO-Mol-Anteil Produktgas
	$x_{CH_4,PG}$	CH_4 -Mol-Anteil Produktgas
	$x_{H_2O,PG}$	H_2O -Mol-Anteil Produktgas
	$x_{CO_2,PG}$	CO_2 -Mol-Anteil Produktgas
	$x_{N_2,PG}$	N_2 -Mol-Anteil Produktgas
	$x_{COS,PG}$	COS-Mol-Anteil Produktgas
	$x_{H_2S,PG}$	H_2S -Mol-Anteil Produktgas
	\dot{m}_{BM}^a	Bettmaterialmassenstrom Austritt
	T_{BM}^a	Temperatur Austritt Bettmaterial
	p_{BM}^a	Druck Austritt Bettmaterial
	h_{BM}^a	Spezifische Enthalpie Austritt Bettmaterial
	\dot{Q}_V	Verlustwärmestrom

TABELLE 5.2: Ein- und Austrittsparameter der Komponente Vergaser

	Parameter	Bedeutung
Komponenten-spezifisch	η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad
	λ	Luftüberschuss
	Δp	Druckverlust Vergaser
	$\Delta T_{Wassergas}$	Korrekturtemperatur für GW-Berechnung Wassergasreaktion
	ΔT_{Methan}	Korrekturtemperatur für GW-Berechnung Methanreaktion
	$\Delta T_{Boudouard}$	Korrekturtemperatur für GW-Berechnung Boudouardreaktion
	$\Delta T_{Schwefel}$	Korrekturtemperatur für GW-Berechnung Schwefelreaktion
	$U_{f,C}$	Kohlenstoffumsatzfaktor des Vergaser
	T_{Vorw}	Brennstoffvorwärmungstemperatur
	$\Delta h_{Desorption}$	Desorptionswärme Brennstoffvorwärmung
	k_{Iso}	Wärmedurchgangskoeffizient Isolierung
	A_{aussen}	Außenfläche Isolierung
	T_U	Umgebungstemperatur

TABELLE 5.3: Komponenten-spezifische Parameter der Komponente Vergaser

5.1.2.1 Bilanzierung

Für den in Abbildung 5.3 skizzierten Vergasungsreaktor gelten folgende Bilanzgleichungen:

Energiebilanz:

$$\dot{H}_B^e + \dot{H}_{VM}^e + \dot{H}_{BM}^e + \dot{Q}_{Vorw} + \dot{Q}^e = \dot{H}_{PG}^a + \dot{H}_{BM}^a + \dot{Q}_V \quad (5.45)$$

$$\text{mit } \dot{H} = \dot{m} \cdot (h(T, x_i) + H_u) \quad (5.46)$$

Der zur Vorwärmung benötigte Wärmestrom \dot{Q}_{Vorw} setzt sich zusammen aus der für die Aufheizung des trockenen Brennstoffes sowie der für die Vorwärmung, Verdampfung und Überhitzung des im Brennstoff enthaltenen Wasseranteils benötigten Wärme. Zusätzlich kann noch eine Brennstoff-spezifische Desorptionswärme $\Delta h_{Desorption}$ berücksichtigt werden, welche die für das Austreiben des Wassers aus den Poren der Brennstoffpartikel benötigte Energie quantifiziert (siehe Kapitel 5.3.2). Bei den Stoffdaten (Wärmekapazität und Heizwert/Brennwert) für den festen Brennstoff wird zwischen Kohle (Werte/Polynome siehe [ELLW09], [Zel04]) und Biomasse (Werte/Polynome siehe [KH01], [For03], [GF07]) unterschieden.

Verlustwärmestrom durch Isolierung an die Umgebung:

$$\dot{Q}_V = k_{Iso} \cdot A_{aussen} \cdot (T_R - T_U) \quad (5.47)$$

Massenbilanz:

$$\dot{m}_B^e + \dot{m}_{VM}^e + \dot{m}_{BM}^e = \dot{m}_{PG}^a + \dot{m}_{BM}^a \quad (5.48)$$

Mit dem austretenden Bettmaterialmassenstrom wird zusätzlich ein Teil der Asche (Rest als Flugasche) abgeführt sowie der nicht umgesetzte Kohlenstoff.

Kohlenstoffmassenbilanz:

$$\xi_{C,B} \cdot \dot{m}_B^e + \xi_{C,VM} \cdot \dot{m}_{VM}^e = \xi_{C,PG} \cdot \dot{m}_{PG}^a + \xi_{C,BM}^a \cdot \dot{m}_{BM}^a \quad (5.49)$$

Wasserstoffmassenbilanz:

$$\xi_{H,B} \cdot \dot{m}_B^e + \xi_{H,VM} \cdot \dot{m}_{VM}^e = \xi_{H,PG} \cdot \dot{m}_{PG}^a \quad (5.50)$$

Sauerstoffmassenbilanz:

$$\xi_{O,B} \cdot \dot{m}_B^e + \xi_{O,VM} \cdot \dot{m}_{VM}^e = \xi_{O,PG} \cdot \dot{m}_{PG}^a \quad (5.51)$$

Schwefelmassenbilanz:

$$\xi_{S,B} \cdot \dot{m}_B^e + \xi_{S,VM} \cdot \dot{m}_{VM}^e = \xi_{S,PG} \cdot \dot{m}_{PG}^a \quad (5.52)$$

Stickstoffmassenbilanz:

$$\xi_{N,B} \cdot \dot{m}_B^e + \xi_{N,VM} \cdot \dot{m}_{VM}^e = \xi_{N,PG} \cdot \dot{m}_{PG}^a \quad (5.53)$$

Wasserstoffbilanz:

$$\begin{aligned} \dot{n}_B^e \cdot x_{H,B} + \dot{n}_{VM}^e \cdot (2 \cdot x_{H_2,VM} + 4 \cdot x_{CH_4,VM} + 2 \cdot x_{H_2O,VM} + 2 \cdot x_{H_2S,VM}) \\ = \dot{n}_{PG}^a \cdot (2 \cdot x_{H_2,PG} + 4 \cdot x_{CH_4,PG} + 2 \cdot x_{H_2O,PG} + 2 \cdot x_{H_2S,PG}) \end{aligned} \quad (5.54)$$

Kohlenstoffbilanz:

$$\begin{aligned} \dot{n}_B^e \cdot x_{C,B} + \dot{n}_{VM}^e \cdot (x_{CO,VM} + x_{CH_4,VM} + x_{CO_2,VM} + x_{COS,VM}) \\ = \dot{n}_{PG}^a \cdot (x_{CO,PG} + x_{CH_4,PG} + x_{CO_2,PG} + x_{COS,PG}) + \dot{n}_{BM}^a \cdot x_{C,BM} \end{aligned} \quad (5.55)$$

Sauerstoffbilanz:

$$\begin{aligned} \dot{n}_B^e \cdot x_{O,B} + \dot{n}_{VM}^e \cdot (x_{CO,VM} + 2 \cdot x_{CO_2,VM} + x_{H_2O,VM} + 2 \cdot x_{O_2,VM} + x_{COS,VM}) \\ = \dot{n}_{PG}^a \cdot (x_{CO,PG} + 2 \cdot x_{CO_2,PG} + x_{H_2O,PG} + x_{COS,PG}) \end{aligned} \quad (5.56)$$

Stickstoffbilanz:

$$\begin{aligned} \dot{n}_B^e \cdot x_{N,B} + \dot{n}_{VM}^e \cdot 2 \cdot x_{N_2,VM} \\ = \dot{n}_{PG}^a \cdot 2 \cdot x_{N_2,PG} \end{aligned} \quad (5.57)$$

Schwefelbilanz:

$$\begin{aligned} \dot{n}_B^e \cdot x_{S,B} + \dot{n}_{VM}^e \cdot (x_{H_2S,VM} + x_{COS,VM}) \\ = \dot{n}_{PG}^a \cdot (x_{H_2S,PG} + x_{COS,PG}) \end{aligned} \quad (5.58)$$

Gesetz von Dalton (Schließbedingung):

$$\sum x_i^{PG} \stackrel{!}{=} 1 \quad (5.59)$$

(mit $i = H_2, CO, CH_4, H_2O, CO_2, N_2, H_2S, COS$)

Wasser- und Asche-freier (waf) Brennstoffmassenstrom:

$$\dot{m}_{B,waf} = \dot{m}_B \left(1 - \xi_{H_2O,B} - \xi_{Asche,B} \right) \quad (5.60)$$

Mit dem Brennstoffumsatzgrad ergibt sich der im Vergaser umgewandelte Wasser- und Asche-freie (waf) Brennstoffmassenstrom zu:

$$\dot{m}_{B,waf}^u = \dot{m}_{B,waf} \left(1 - \xi_{C,B} \cdot (1 - U_f) \right) \quad (5.61)$$

Druckverlustgleichung (anstelle Impulsbilanz):

$$p^a = p^e - \Delta p \quad (5.62)$$

5.1.2.2 Chemisches Modell

Luftüberschuss:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2,VM} + 0,5 \cdot \dot{n}_{O,B}}{\dot{n}_{C,B} + 0,5 \cdot \dot{n}_{H,B} + \dot{n}_{S,B} + 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2,VM} + 0,5 \cdot \dot{n}_{CO,VM} + 2 \cdot \dot{n}_{CH_4,VM} + 1,5 \cdot \dot{n}_{COS,VM} + 1,5 \cdot \dot{n}_{H_2S,VM}} \quad (5.63)$$

Massenwirkungsgesetz für die heterogene Boudouard-Reaktion:



$$\Delta^R G_{Boudouard} = 2 \cdot G_{CO} - G_{CO_2} - G_C \quad (5.65)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{Boudouard}}{R \cdot T_R} - 1 \cdot \left(\frac{p_R}{p_0}\right) - (2 \cdot \ln(\phi_{CO}) - 1 \cdot \ln(\phi_{CO_2})) \quad (5.66)$$

$$= \ln(K_x) = \frac{x_{CO,PG}^2}{x_{CO_2,PG}} \quad (5.67)$$

Massenwirkungsgesetz für die heterogene Wassergas-Reaktion:



$$\Delta^R G_{Wassergas} = G_{H_2} + G_{CO} - G_{H_2O} - G_C \quad (5.69)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{Wassergas}}{R \cdot T_R} - 1 \cdot \left(\frac{p_R}{p_0}\right) - (1 \cdot \ln(\phi_{H_2}) + 1 \cdot \ln(\phi_{CO}) - 1 \cdot \ln(\phi_{H_2O})) \quad (5.70)$$

$$= \ln(K_x) = \frac{x_{H_2,PG} \cdot x_{CO,PG}}{x_{H_2O,PG}} \quad (5.71)$$

Massenwirkungsgesetz für die Methanbildungsreaktion:



$$\Delta^R G_{Methanbildung} = G_{CH_4} - 2 \cdot G_{H_2} - G_C \quad (5.73)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{Methanbildung}}{R \cdot T_R} + 1 \cdot \left(\frac{p_R}{p_0}\right) - (1 \cdot \ln(\phi_{CH_4}) - 2 \cdot \ln(\phi_{H_2})) \quad (5.74)$$

$$= \ln(K_x) = \frac{x_{CH_4,PG}}{x_{H_2,PG}^2} \quad (5.75)$$

Massenwirkungsgesetz für die Carbonylsulfid-/Schwefelwasserstoffreaktion:



$$\Delta^R G_{Schwefel} = G_{COS} + G_{H_2} - G_{H_2S} - G_{CO} \quad (5.77)$$

$$\ln(K_g) = -\frac{\Delta^R G_{Schwefel}}{R \cdot T_R} - (1 \cdot \ln(\phi_{COS}) + 1 \cdot \ln(\phi_{H_2}) - 1 \cdot \ln(\phi_{H_2S}) - 1 \cdot \ln(\phi_{CO})) \quad (5.78)$$

$$= \ln(K_x) = \frac{x_{COS,PG} \cdot x_{H_2,PG}}{x_{H_2S,PG} \cdot x_{CO,PG}} \quad (5.79)$$

Anstelle von T_R kann die Gleichgewichtszusammensetzung mittels einer durch Experimente bestimmen, angepassten bzw. korrigierten Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} bestimmt werden. Da die Reaktionspartner nur eine endliche Verweilzeit im Reaktor haben, wird durch eine Temperaturkorrektur eine Gleichgewichtsverschiebung zu den Edukten der Reaktionen erzielt. Bei unendlich langen Verweilzeiten im Reaktor würde die Temperaturkorrektur deshalb 0K betragen, so dass die korrigierte Temperatur der Reaktortemperatur entspricht. Die Reaktortemperatur ist in diesem mathematischen Modell gleich der Produktgastemperatur, so dass $T_R = T_{PG}$ gilt.

$$T_{\text{Boudouard,GGW}} = T_R - \Delta T_{\text{Boudouard}} \quad (5.80)$$

$$T_{\text{Wassergas,GGW}} = T_R - \Delta T_{\text{Wassergas}} \quad (5.81)$$

$$T_{\text{Methanbildung,GGW}} = T_R - \Delta T_{\text{Methanbildung}} \quad (5.82)$$

$$T_{\text{Schwefel,GGW}} = T_R - \Delta T_{\text{Schwefel}} \quad (5.83)$$

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta^R G}{\Delta^R H} \quad (5.84)$$

5.1.3 Brennkammer

Die in Abbildung 5.4 skizzierte Brennkammer wird als nulldimensionaler idealer Reaktor mit vollständiger Umsetzung der eintretenden brennbaren Bestandteile modelliert. Unter Verwendung der Energie-, Massen- und Stoffbilanzen wird die adiabate Feuerraumendtemperatur und der Rauchgasmassenstrom sowie dessen Zusammensetzung ermittelt. Darüber hinaus kann ein Verlustwärmestrom an die Umgebung berücksichtigt werden. Über die Verlustwärme wird die Brennkammereffizienz festgelegt.

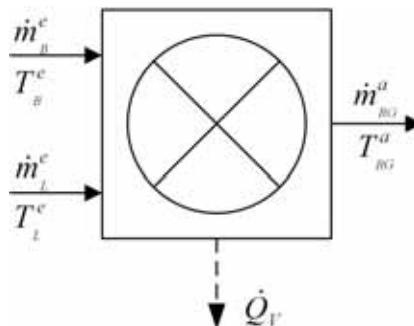


ABBILDUNG 5.4: Bilanzraum der Komponente Brennkammer

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- idealer Rührkesselreaktor (Gasaustrittstemperatur gleich Reaktortemperatur sowie ideale Durchmischung im Reaktor)
- ideales Gasverhalten
- Geometrie nicht berücksichtigt
- vollständiger Umsatz bei Reaktionen/vollständige Verbrennung
- Modell nur für $\lambda \geq 1$ gültig
- Druckverluste werden pauschal festgelegt
- alle ein- und austretenden Stoffe liegen gasförmig vor

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_B^e	Brennstoffmassenstrom
	T_B^e	Temperatur Brennstoffmassenstrom
	p_B^e	Druck Brennstoffmassenstrom
	h_B^e	Spezifische Enthalpie Brennstoffmassenstrom
	\dot{m}_L^e	Luftmassenstrom
	T_L^e	Temperatur Luftmassenstrom
	p_L^e	Druck Luftmassenstrom
	h_L^e	Spezifische Enthalpie Luftmassenstrom
Austrittswerte	\dot{m}_{RG}^a	Rauchgasmassenstrom
	T_{RG}^a	Temperatur Rauchgasmassenstrom
	p_{RG}^a	Druck Rauchgasmassenstrom
	h_{RG}^a	Spezifische Enthalpie Rauchgasmassenstrom
Komponenten-spezifisch	\dot{Q}_V	Verlustwärmestrom
	Δp	Druckverlust
	λ	Luftüberschuss
	η	Effizienz
	k_{Iso}	Wärmedurchgangskoeffizient Isolierung
	A_{aussen}	Außenfläche Isolierung
	\dot{H}_{BK}	Verbrennungsleistung

TABELLE 5.4: Parameter der Komponente Brennkammer

Energiebilanz:

$$\dot{H}_L^e + \dot{H}_B^e = \dot{H}_{RG}^a - \dot{Q}_V \quad (5.85)$$

$$\text{mit } \dot{H}_B^e = \dot{m}_B^e \cdot (h_B^e(T_B^e) + H_{u_B}) \quad (5.86)$$

Verlustwärmestrom durch Isolierung an Umgebung:

$$\dot{Q}_V = k_{Iso} \cdot A_{aussen} \cdot (T_{RG}^a - T_U) \quad (5.87)$$

Verbrennungsleistung:

$$\dot{H}_{BK} = \dot{m}_B^e \cdot H_{u_B} \quad (5.88)$$

Massenbilanz:

$$\dot{m}_{RG}^a = \dot{m}_L^e + \dot{m}_B^e \quad (5.89)$$

Stoffbilanzen (Auswahl):

$$\dot{n}_{C_3H_8}^a = 0 \quad (5.90)$$

$$\dot{n}_{CH_4}^a = 0 \quad (5.91)$$

$$\dot{n}_{H_2}^a = 0 \quad (5.92)$$

$$\dot{n}_{CO}^a = 0 \quad (5.93)$$

$$\dot{n}_{O_2}^a = \dot{n}_{O_2}^e - 5 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}^e - 2 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e - 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2}^e - 0,5 \cdot \dot{n}_{CO}^e \quad (5.94)$$

$$\dot{n}_{N_2}^a = \dot{n}_{N_2}^e \quad (5.95)$$

$$\dot{n}_{CO_2}^a = \dot{n}_{CO_2}^e - 3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}^e - 1 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e - 1 \cdot \dot{n}_{CO}^e \quad (5.96)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^a = \dot{n}_{H_2O}^e - 4 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}^e - 2 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e - 1 \cdot \dot{n}_{H_2}^e \quad (5.97)$$

Luftüberschuss:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}}{0,5 \cdot \dot{n}_{H_2} + 0,5 \cdot \dot{n}_{CO} + 2 \cdot \dot{n}_{CH_4} + 5 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}} \quad (5.98)$$

Druckverlustgleichung (anstelle Impulsbilanz):

$$p^a = p^e - \Delta p \quad (5.99)$$

5.1.4 Membranreaktor/Plattenwärmeübertrager

Ein Membranreaktor stellt einen kombinierten Wärme- und Stoffaustauschreaktor dar, bei dem im konkreten Anwendungsfall eine Wasserstoffabscheidemembran mit einem CO-Shift-Reaktor in einer Komponente vereint sind (vergl. Kapitel 4.2.2.2). Zwischen den beiden den Reaktor durchströmenden Gasströmen (Permeat und Retentat) findet neben dem Austausch von Wasserstoff über die Membran zusätzlich noch Wärmeübertragung statt. Weiterhin kann bei entsprechenden Randbedingungen die Dampf-Reformierung von Methan stattfinden. Die mit einer porösen Katalysatorschüttung gefüllten Permeatkanäle des Membranreaktors werden mit dem bereits auf geeignete Temperaturen abgekühlten Anodenabgas der SOFC durchströmt, wobei das in der SOFC nicht vollständig umgesetzte Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagiert. Als Katalysatormaterial für die CO-Shift-Reaktion kann z.B. Fe-Cr-Oxid zum Einsatz kommen. Der in der SOFC ebenfalls nicht vollständig umgesetzte Wasserstoff wird parallel dazu mit dem in der Shift-Reaktion entstehenden Wasserstoff mittels einer Palladium-Membran an die Retentatseite abgeschieden. Durch die Retentatkanäle des Membranreaktors strömt das der SOFC zuzuführende frische Brenngas (z.B. Erdgas), welches neben dem abgeschiedenen Wasserstoff noch die Reaktionswärme der Shift-Reaktion abführt und sich dadurch aufheizt. Der grundsätzliche Aufbau des planar ausgeführten Membranreaktors ist in Abbildung 4.56 skizziert. Für die Modellierung der im Membranreaktor ablaufenden Vorgänge wird der Bilanzraum entsprechend Abbildung 5.6 nach dem Ansatz des idealen Strömungsrohrs (vergl. Einleitung Kapitel 5) entlang der Strömungsrichtung der Gase in finite Volumen diskretisiert. Diese räumlich aufgelöste Modellierung bildet die Grundlage für eine detaillierte und exakte Abbildung der Kinetik der CO-Shift-Reaktion sowie der Diffusionsvorgänge innerhalb der Gaskanäle, der porösen keramischen Trägerschicht der Membran und der Diffusion durch die Membran. Bei der Entwicklung des mathematischen Modells des Membranreaktors wurde auf folgende Quellen zurückgegriffen: [RPP87], [CRI00], [Wie00], [Bae02], [SS03], [MN07], [TSHS08], [XQW⁺10].

Im Modell berücksichtigte Reaktionsgleichungen:
CO-Shift-Reaktion:



Methan-Dampf-Reformierung:





ABBILDUNG 5.5: Aufbau der Membran

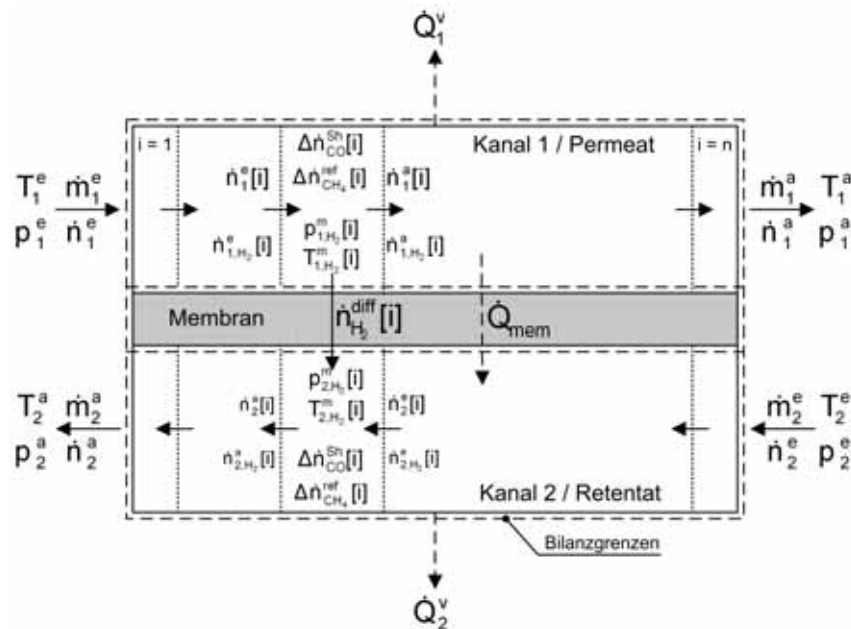


ABBILDUNG 5.6: Bilanzraum und Diskretisierung Membranreaktor

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- ideales Strömungsrohr (1 D)
- ideales Gasverhalten (Realgaskorrektur mittels Fugazitäten)
- Platten-förmiger Aufbau
- Wärmeleitung in Strömungsrichtung der Gase vernachlässigt
- die Membran ist nur für Wasserstoff durchlässig (Diffusionsvorgänge nur für Wasserstoff)
- vollständiger Umsatz bei Reaktionen
- vollständige Umsetzung aller höheren Kohlenwasserstoffe sowie O_2
- Modell nur für $\lambda < 1$ gültig
- Druckverluste werden pauschal festgelegt
- alle ein- und austretenden Stoffe liegen gasförmig vor
- C-Bildung wird überprüft aber nicht in Bilanzierung berücksichtigt
- homogenes Katalysatorbett
- konstante Katalysatoreffektivität über die gesamte Reaktorlänge
- pauschale Berücksichtigung thermischer Verluste an die Umgebung

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_1^e	Massenstrom Eintritt 1
	T_1^e	Temperatur Eintritt 1
	p_1^e	Druck Eintritt 1
	h_1^e	Spezifische Enthalpie Eintritt 1
	\dot{m}_2^e	Massenstrom Eintritt 2
	T_2^e	Temperatur Eintritt 2
	p_2^e	Druck Eintritt 2
	h_2^e	Spezifische Enthalpie Eintritt 2
Austrittswerte	\dot{m}_1^a	Massenstrom Austritts 1
	T_1^a	Temperatur Austritts 1
	p_1^a	Druck Austritts 1
	h_1^a	Spezifische Enthalpie Austritts 1
	\dot{m}_2^a	Massenstrom Austritts 1
	T_2^a	Temperatur Austritts 1
	p_2^a	Druck Austritts 1
	h_2^a	Spezifische Enthalpie Austritts 1
	$\dot{Q}_{V,1}$	Verlustwärmestrom Seite 1
	$\dot{Q}_{V,2}$	Verlustwärmestrom Seite 2

TABELLE 5.5: Ein- und Austrittsparameter der Komponente Membranreaktor

	Parameter	Bedeutung
Komponenten-spezifisch	Δp_1	Druckverlust Permeat (Kanal 1)
	Δp_2	Druckverlust Retentat (Kanal 2)
	\dot{Q}_{Mem}	Wärmestrom Membran
	k_{Mem}	Wärmeübergangskoeffizient
	A	Wärmeübergangs- und Diffusionsgrundfläche
	$Pinch^e$	Pinch-Point am Eintritt
	$Pinch^a$	Pinch-Point am Austritt
	ΔT_{GGW}^{sh}	Korrekturtemperatur für GGW-Berechnung Shift-Reaktion
	ΔT_{GGW}^{ref}	Korrekturtemperatur für GGW-Berechnung Reformierungs-Reaktion
	$\dot{m}_{H_2}^{diff}$	Diffusionsmassenstrom von H_2
	T_{f,H_2}	Abscheidegrad von H_2
	l_K	Kanallänge
	$\dot{n}_{1,CO}^{sh}$	Umsatz CO-Shift-Reaktion Kanal 1
	$\dot{n}_{2,CO}^{sh}$	Umsatz CO-Shift-Reaktion Kanal 2
	\dot{n}_{1,CH_4}^{ref}	Umsatz CH_4 -Reformierungsreaktion Kanal 1
	\dot{n}_{2,CH_4}^{ref}	Umsatz CH_4 -Reformierungsreaktion Kanal 2
	d_{Mem}	Dicke der Membran
	η_{Mem}	Membranwirkungsgrad
	k_{diff}	Diffusionskoeffizient
	E_a	Aktivierungsenergie
	n	Anzahl der Kontrollvolumen Diskretisierung
	M	Exponent für k
	n_{Kat}	Anzahl mit Katalysator gefüllte Teile
	$h_{K,1}$	Kanalhöhe 1
	$h_{K,2}$	Kanalhöhe 2
	b_S	Stegbreite
	b_K	Kanalbreite
	n_K	Anzahl der Kanäle
	n_{Ebenen}	Anzahl der Ebenen
	d_{Supp}	Dicke der Supportschicht

TABELLE 5.6: Komponenten-spezifische Parameter der Komponente Membranreaktor

5.1.4.1 Bilanzierung

Für den in Abbildung 5.6 skizzierten Membranreaktor gelten folgende Bilanzgleichungen:

Energiebilanz Permeatseite (Kanal 1):

$$\dot{H}_1^a = \dot{H}_1^e - \dot{Q}_{V,1} - \dot{Q}_{Mem} - \dot{H}^{diff} \quad (5.102)$$

$$\dot{H}^{diff} = \dot{m}_{H_2}^{diff} \cdot (h_{H_2} + H_{u,H_2}) \quad (5.103)$$

$$\dot{H} = \dot{m} \cdot (h + H_u) \quad (5.104)$$

Energiebilanz Retentatseite (Kanal 2):

$$\dot{H}_2^a = \dot{H}_2^e - \dot{Q}_{V,2} + \dot{Q}_{Mem} + \dot{H}^{diff} \quad (5.105)$$

Massenbilanz Permeatseite (Kanal 1):

$$\dot{m}_1^a = \dot{m}_1^e - \dot{m}_{H_2}^{diff} \quad (5.106)$$

Massenbilanz Retentatseite (Kanal 2):

$$\dot{m}_2^a = \dot{m}_2^e + \dot{m}_{H_2}^{diff} \quad (5.107)$$

Stoffbilanzen innerhalb eines finiten Volumens, Permeatseite (Kanal 1):

$$\dot{n}_1^a[i] = \dot{n}_1^e[i] + \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \quad (5.108)$$

$$\dot{n}_{1,H_2}^a[i] = \dot{n}_{1,H_2}^e[i] + 3 \cdot \dot{n}_{1,CH_4}^{ref}[i] + \dot{n}_{1,CO}^{sh}[i] - \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \quad (5.109)$$

$$\dot{n}_{1,CO}^a[i] = \dot{n}_{1,CO}^e[i] + \dot{n}_{1,CH_4}^{ref}[i] - \dot{n}_{1,CO}^{sh}[i] \quad (5.110)$$

$$\dot{n}_{1,CH_4}^a[i] = \dot{n}_{1,CH_4}^e[i] - \dot{n}_{1,CH_4}^{ref}[i] \quad (5.111)$$

$$\dot{n}_{1,H_2O}^a[i] = \dot{n}_{1,H_2O}^e[i] - \dot{n}_{1,CH_4}^{ref}[i] - \dot{n}_{1,CO}^{sh}[i] \quad (5.112)$$

$$\dot{n}_{1,CO_2}^a[i] = \dot{n}_{1,CO_2}^e[i] + \dot{n}_{1,CO}^{sh}[i] \quad (5.113)$$

$$\dot{n}_{1,N_2}^a[i] = \dot{n}_{1,N_2}^e[i] \quad (5.114)$$

$$\dot{n}_{1,O_2}^a[i] = \dot{n}_{1,O_2}^e[i] \quad (5.115)$$

Molenbilanzen innerhalb des finiten Volumens, Retentatseite (Kanal 2):

$$\dot{n}_2^a[i] = \dot{n}_2^e[i] + \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \quad (5.116)$$

$$\dot{n}_{2,H_2}^a[i] = \dot{n}_{2,H_2}^e[i] + 3 \cdot \dot{n}_{2,CH_4}^{ref}[i] + \dot{n}_{2,CO}^{sh}[i] - \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \quad (5.117)$$

$$\dot{n}_{2,CO}^a[i] = \dot{n}_{2,CO}^e[i] + \dot{n}_{2,CH_4}^{ref}[i] - \dot{n}_{2,CO}^{sh}[i] \quad (5.118)$$

$$\dot{n}_{2,CH_4}^a[i] = \dot{n}_{2,CH_4}^e[i] - \dot{n}_{2,CH_4}^{ref}[i] \quad (5.119)$$

$$\dot{n}_{2,H_2O}^a[i] = \dot{n}_{2,H_2O}^e[i] - \dot{n}_{2,CH_4}^{ref}[i] - \dot{n}_{2,CO}^{sh}[i] \quad (5.120)$$

$$\dot{n}_{2,CO_2}^a[i] = \dot{n}_{2,CO_2}^e[i] + \dot{n}_{2,CO}^{sh}[i] \quad (5.121)$$

$$\dot{n}_{2,N_2}^a[i] = \dot{n}_{2,N_2}^e[i] \quad (5.122)$$

$$\dot{n}_{2,O_2}^a[i] = \dot{n}_{2,O_2}^e[i] \quad (5.123)$$

Druckverlustberechnung Permeatseite (Kanal 1) (anstelle Impulsbilanz):

$$p_1^a = p_1^e - \Delta p_1 \quad (5.124)$$

Druckverlustberechnung Retentatseite (Kanal 2) (anstelle Impulsbilanz):

$$p_2^a = p_2^e - \Delta p_2 \quad (5.125)$$

5.1.4.2 Geometrie

Die dem Modell des plattenförmigen Membranreaktors zugrunde gelegte Geometrie ist in Abbildung 4.56 skizziert. Für die Modellierung der Wärme- und Stoffübertragung werden zusätzlich zu den in Tabellen 5.5 und 5.6 aufgeführten, noch die folgenden davon abgeleiteten Parameter benötigt:

Die Gesamtfläche der Platten berechnet mit Kanallänge, der Plattenbreite und der Anzahl der Platten/Ebenen:

$$A = l_K \cdot b_{ges} \cdot n_{Ebenen} \quad (5.126)$$

5.1 Chemische Reaktoren

Fläche pro finites Volumen (i):

$$A_n = \frac{A}{n_{ges}} \quad (5.127)$$

Plattenbreite:

$$b_{ges} = n_K \cdot b_K + (n_K + 1) \cdot b_S \quad (5.128)$$

Querschnittsfläche der Kanäle:

$$A_{q,1} = 0,5 \cdot n_{Ebenen} \cdot n_K \cdot b_K \cdot h_{K,1} \quad (5.129)$$

$$A_{q,2} = 0,5 \cdot n_{Ebenen} \cdot n_K \cdot b_K \cdot h_{K,2} \quad (5.130)$$

Hydraulischer Durchmesser:

$$d_{h,1} = \frac{4 \cdot b_K \cdot h_{K,1}}{2 \cdot (b_K + h_{K,1})} \quad (5.131)$$

$$d_{h,2} = \frac{4 \cdot b_K \cdot h_{K,2}}{2 \cdot (b_K + h_{K,2})} \quad (5.132)$$

Geometrische Werte für die in Bezug auf die Wärmeübertragung als Rippen modellierten Stege (vergl. Abbildung 5.7):

Stegfläche:

$$A_{S,1} = l_K \frac{h_{K,1}}{2} \cdot 2 \cdot n_K \quad (5.133)$$

$$A_{S,2} = l_K \frac{h_{K,2}}{2} \cdot 2 \cdot n_K \quad (5.134)$$

Stegumfang:

$$U_{S,1} = 2 \cdot l_K + 2 \cdot b_S \quad (5.135)$$

$$U_{S,2} = 2 \cdot l_K + 2 \cdot b_S \quad (5.136)$$

Stegquerschnittsfläche:

$$A_{q,S,1} = b_S \cdot l_K \quad (5.137)$$

$$A_{q,S,2} = b_S \cdot l_K \quad (5.138)$$

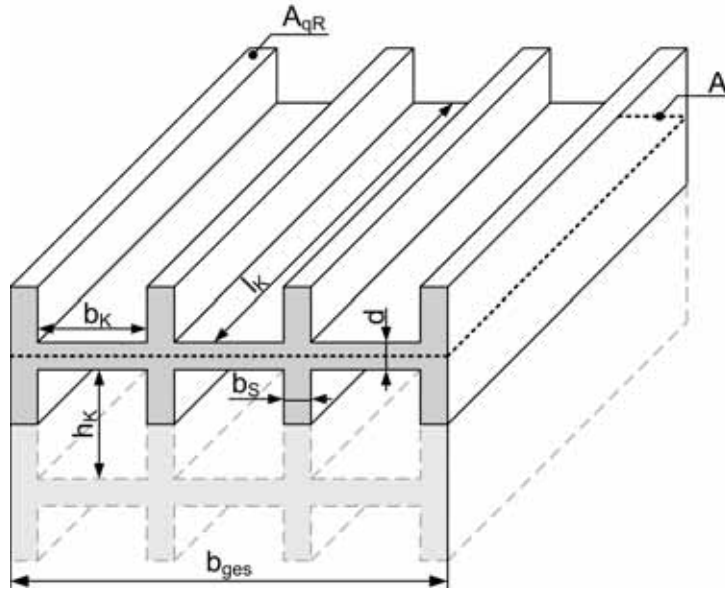


ABBILDUNG 5.7: Steg-/Kanalstruktur Plattenwärmeübertrager

5.1.4.3 Modellierung der Wärmeübertragung

Die Wärme- und Stoffübertragung im Membranreaktor finden im Gegenstrom statt. Für die Wärmeübertragung im Gegenstrom gelten die folgenden Gesetzmäßigkeiten (vergl. Kapitel 5.3.1) [Wag93], [BS04], [MN07]:

Für den über die Membranfläche übertragenen Gesamtwärmestrom gilt mit der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_{\log}$:

$$\begin{aligned}\Delta T_{max} &= |T_1^a - T_2^e| \\ \Delta T_{min} &= |T_1^e - T_2^a| \\ \Delta\vartheta_{\log} &= \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}\right)}\end{aligned}\quad (5.139)$$

$$\dot{Q}_{Mem} = k_{Mem} \cdot A \cdot \Delta\vartheta_{\log} \quad (5.140)$$

Für eine detaillierte, geometrieabhängige Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizienten k muss zunächst für Seite 1 und 2 der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gas und Membran- bzw. Wärmeübertragungsfläche bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{L,G}}{d_h} \quad (5.141)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des idealen Gasgemisches kann nach [PG97] bestimmt werden zu:

$$\lambda_{L,G} = \sum \frac{x_i \cdot \lambda_i \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}{x_i \cdot M^{\frac{1}{3}}} \quad (5.142)$$

Berechnung der mittleren Nusselt-Zahl einer hydrodynamisch ausgebildete Laminarströmung und konstanter Wärmestromdichte sowie konstanter Umfangstemperatur für einen rechteckigen Kanal nach [SS03]:

$$\begin{aligned}Nu_1 &= 8,235 \cdot \left[1 - 2,0421 \cdot \left(\frac{2 \cdot h_{1,K}}{2 \cdot b_K} \right) + 3,0853 \cdot \left(\frac{2 \cdot h_{1,K}}{2 \cdot b_K} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - 2,4765 \cdot \left(\frac{2 \cdot h_{1,K}}{2 \cdot b_K} \right)^3 + 1,0578 \cdot \left(\frac{2 \cdot h_{1,K}}{2 \cdot b_K} \right)^4 - 0,1861 \cdot \left(\frac{2 \cdot h_{1,K}}{2 \cdot b_K} \right)^5 \right]\end{aligned}\quad (5.143)$$

5.1 Chemische Reaktoren

Wärmeleitfähigkeiten der Membran-Supportschicht aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Hub08]:

$$\lambda_{L,Supp} = 2,7092e^{-11} \cdot (T_{Mem})^4 - 1,3607e^{-7} \cdot (T_{Mem})^3 + 2,607e^{-4} \cdot (T_{Mem})^2 - 0,22972 \cdot T_{Mem} + 85,868 \quad (5.144)$$

Wärmeleitfähigkeiten der Palladium-Membran [CG94]:

$$\lambda_{L,Mem} = 76 \frac{W}{m \cdot K} \quad (5.145)$$

Wärmeleitfähigkeit des Rahmenmaterials Crofer 22 APU [VDM10]:

$$\lambda_{L,S} = 2,107 \cdot (T_{Mem})^4 - 0,9675 \cdot (T_{Mem})^3 - 0,6478 \cdot (T_{Mem})^2 + 1,087 \cdot T_{Mem} + 23,24 \quad (5.146)$$

Die in Abbildung 4.56 skizzierte Kanal- und Steggeometrie wird bezüglich der Wärmeübertragung nach [MN07] aufgrund der Kanal-Symmetrie vereinfacht als kurze Rippe mit adiabatem Ende modelliert (siehe Abbildung 5.7). Für den Rippenparameter des Steges gilt:

$$\mu_{1,S} = \sqrt{\frac{\alpha_1 \cdot U_{1,S}}{\lambda_{L,S} \cdot A_{1,q,S}}} \quad (5.147)$$

$$\mu_{2,S} = \sqrt{\frac{\alpha_2 \cdot U_{2,S}}{\lambda_{L,S} \cdot A_{2,q,S}}} \quad (5.148)$$

Mit dem Rippenparameter kann der Rippenwirkungsgrad des Steges bestimmt werden zu:

$$\eta_{1,S} = \left(\frac{\tanh\left(\mu_{1,S} \cdot \frac{h_{1,K}}{2}\right)}{\mu_{1,S} \cdot \frac{h_{1,K}}{2}} \right) \quad (5.149)$$

$$\eta_{2,S} = \left(\frac{\tanh\left(\mu_{2,S} \cdot \frac{h_{2,K}}{2}\right)}{\mu_{2,S} \cdot \frac{h_{2,K}}{2}} \right) \quad (5.150)$$

Die Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizient k kann dann unter Verwendung folgender Beziehungen durchgeführt werden: Wärmeübertragungskoeffizient für eine Membranstruktur mit einer Steg- bzw. Kanalstruktur auf beiden Seiten:

$$\frac{1}{k_{Mem} \cdot A} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot (A + \eta_{1,S} \cdot A_{1,S} - A_{1,q,S} \cdot (n_K - 1))} + \frac{d_{Mem}}{\lambda_{L,Mem} \cdot A} + \frac{d_{Supp}}{\lambda_{L,Supp} \cdot A} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot (A + \eta_{2,S} \cdot A_{2,S} - A_{2,q,S} \cdot (n_K - 1))} \quad (5.151)$$

Wärmeübertragungskoeffizient für eine Membranstruktur mit einer Steg- bzw. Kanalstruktur nur auf Seite 2, z.B. wenn sich auf Seite 1 eine durchgehende Katalysatorschüttung für die Wassergas-Shift-Reaktion befindet (vergl. Abbildung 4.56) die bezüglich der Wärmeübertragung vernachlässigt wird:

$$\frac{1}{k_{Mem} \cdot A} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot A} + \frac{d_{Mem}}{\lambda_{L,Mem} \cdot A} + \frac{d_{Supp}}{\lambda_{L,Supp} \cdot A} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot (A + \eta_{2,S} \cdot A_{2,S} - A_{2,q,S} \cdot (n_K - 1))} \quad (5.152)$$

Wärmeübertragungskoeffizient für eine aus einem Material bestehende Platte mit einer Steg- bzw. Kanalstruktur

tur auf beiden Seiten:

$$\frac{1}{k_{Mem} \cdot A} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot (A + \eta_{1,S} \cdot A_{1,S} - A_{1,q,S} \cdot (n_K - 1))} + \frac{d_{Supp}}{\lambda_{L,Supp} \cdot A} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot (A + \eta_{2,S} \cdot A_{2,S} - A_{2,q,S} \cdot (n_K - 1))} \quad (5.153)$$

5.1.4.4 Diffusionsmodell

Um die Diffusion des Wasserstoffs, wie in Abbildung 5.8 skizziert, von der Permeatseite (Anodenabgas) durch die Membran- und Supportschichten auf die Retentatseite (Brenngas) quantitativ zu ermitteln, werden die auftretenden Diffusionsmechanismen zu dem in Abbildung 5.9 dargestellten Ersatzschaltbild kombiniert. Die Diffusion des Wasserstoffs in den Kanälen zur Membran bzw. von der Membran in die Kanäle wird mittels des Modellansatzes der gewöhnlichen Gas-Diffusion beschrieben [RPP87]. Der Diffusionsstrom durch die aktive Membranschicht wird unter Verwendung des Sieverts-Gesetzes bestimmt [XQW⁺10], [TSHS08]. Der Diffusionsprozess durch die poröse Trägerschicht der Membran stellt eine Parallelschaltung aus Knudsen-Diffusion und gewöhnlicher Gasdiffusion dar [Wie00]. Die Ermittlung des Diffusionsmassenstroms erfolgt für die in Abbildung 5.6 dargestellten finiten Volumen.

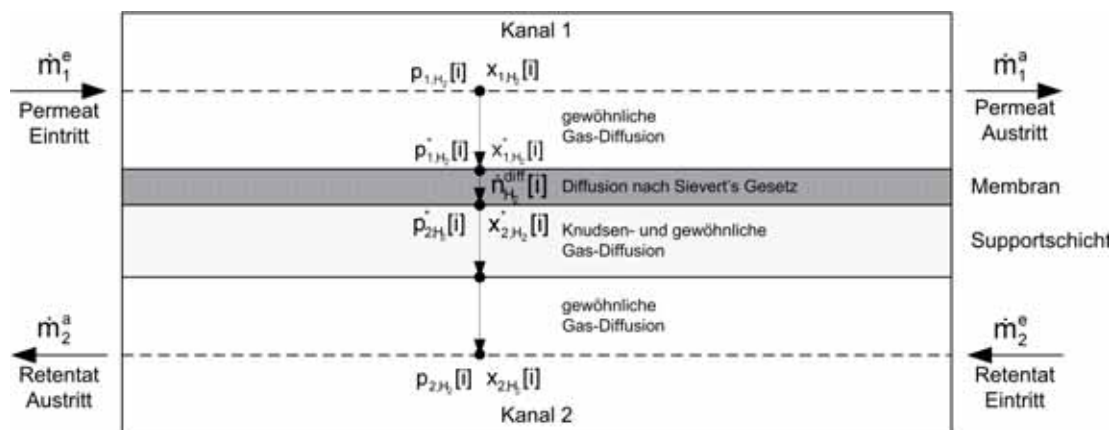


ABBILDUNG 5.8: Gasdiffusionsmodell Membranreaktor

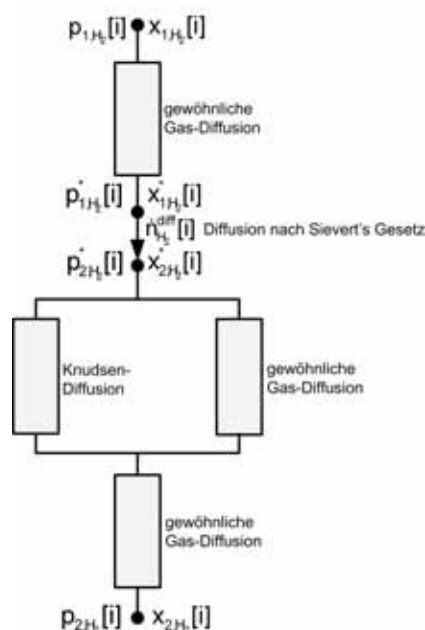


ABBILDUNG 5.9: Ersatzschaltbild Gasdiffusionsmodell Membranreaktor

5.1 Chemische Reaktoren

Für den Diffusionskoeffizient der Einzelkomponente i in einem homogenen Mehrkomponentengassystem gilt nach [RPP87] unter der Annahme, dass nur die Komponente i diffundiert:

$$D_{i,m} = \left(\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{i,j}} \right)^{-1} \quad (5.154)$$

Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten bei geringem Systemdruck und idealem Gasverhalten [RPP87]:

$$D_{A,B} = 1,858 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \sigma_{A,B}^2 \cdot \Omega_{A,B}} \quad (5.155)$$

Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mittels Lennard-Jones-Potential, Lennard-Jones-Länge und Diffusions-Kollisions-Integral berücksichtigt [RPP87]:

$$\varepsilon_{A,B} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B} \quad (5.156)$$

$$\sigma_{A,B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (5.157)$$

$$\Omega_{A,B} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)} \quad (5.158)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (5.159)$$

Kennzahlen zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten in Multikomponentensystemen nach [RPP87]:

Lennard-Jones-Potential:

ε/k k: Boltzmann-Konstante

$$\varepsilon_{H_2}/k = 59,7 \quad (5.160)$$

$$\varepsilon_{CO}/k = 91,7 \quad (5.161)$$

$$\varepsilon_{CH_4}/k = 148,6 \quad (5.162)$$

$$\varepsilon_{H_2O}/k = 809,1 \quad (5.163)$$

$$\varepsilon_{CO_2}/k = 195,2 \quad (5.164)$$

$$\varepsilon_{N_2}/k = 71,4 \quad (5.165)$$

$$\varepsilon_{O_2}/k = 106,7 \quad (5.166)$$

Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen:

$$\varepsilon_{H_2,x} = \sqrt{\varepsilon_{H_2} \cdot \varepsilon_x} \quad (5.167)$$

$x = CO, CH_4, H_2O, N_2, O_2$

Lennard-Jones-Länge (Stoßdurchmesser Moleküle):

$$\sigma_{H_2} = 2,827 \quad (5.168)$$

$$\sigma_{CO} = 3,69 \quad (5.169)$$

$$\sigma_{CH_4} = 3,758 \quad (5.170)$$

$$\sigma_{H_2O} = 2,641 \quad (5.171)$$

$$\sigma_{CO_2} = 3,941 \quad (5.172)$$

$$\sigma_{N_2} = 3,798 \quad (5.173)$$

$$\sigma_{O_2} = 3,467 \quad (5.174)$$

Lennard-Jones-Länge zwischen zwei Molekülen:

$$\begin{aligned}\sigma_{H_2,x} &= 0,5 \cdot (\sigma_{H_2} + \sigma_x) \\ x &= CO, CH_4, H_2O, N_2, O_2\end{aligned}\quad (5.175)$$

Dimensionsloses Diffusions-Kollisions-Integral für Kanal 1 und 2:

$$\begin{aligned}\Omega_{1_{H_2,x}} &= \frac{1,06036}{\left(\frac{T_1^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp\left(0,47635 \cdot \left(\frac{T_1^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} \\ &+ \frac{1,03587}{\exp\left(1,52996 \cdot \left(\frac{T_1^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} + \frac{1,76474}{\exp\left(3,89411 \cdot \left(\frac{T_1^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} \\ x &= CO, CH_4, H_2O, N_2, O_2\end{aligned}\quad (5.176)$$

$$\begin{aligned}\Omega_{2_{H_2,x}} &= \frac{1,06036}{\left(\frac{T_2^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp\left(0,47635 \cdot \left(\frac{T_2^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} \\ &+ \frac{1,03587}{\exp\left(1,52996 \cdot \left(\frac{T_2^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} + \frac{1,76474}{\exp\left(3,89411 \cdot \left(\frac{T_2^m[i] \cdot k}{\varepsilon_{H_2,x}}\right)\right)} \\ x &= CO, CH_4, H_2O, N_2, O_2\end{aligned}\quad (5.177)$$

Binäre Diffusionskoeffizienten Kanal 1 und 2:

$$D_{1_{H_2,x}} = 1,858 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T_1^m[i]^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_x}\right)^{\frac{1}{2}}}{p^a \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{1_{H_2,x}}}\quad (5.178)$$

$$D_{2_{H_2,x}} = 1,858 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T_2^m[i]^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_x}\right)^{\frac{1}{2}}}{p^a \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{2_{H_2,x}}}\quad (5.179)$$

Diffusionskoeffizient der Einzelkomponente Wasserstoff in einer Gasmischung (Multikomponentensystem) für gewöhnliche Gasdiffusion [RPP87]:

$$D_{1,m_{H_2}} = \left(\frac{x_{1,CO}^a}{D_{1_{H_2},CO}} + \frac{x_{1,CH_4}^a}{D_{1_{H_2},CH_4}} + \frac{x_{1,H_2O}^a}{D_{1_{H_2},H_2O}} + \frac{x_{1,CO_2}^a}{D_{1_{H_2},CO_2}} + \frac{x_{1,N_2}^a}{D_{1_{H_2},N_2}} \right)^{-1}\quad (5.180)$$

$$D_{2,m_{H_2}} = \left(\frac{x_{2,CO}^a}{D_{2_{H_2},CO}} + \frac{x_{2,CH_4}^a}{D_{2_{H_2},CH_4}} + \frac{x_{2,H_2O}^a}{D_{2_{H_2},H_2O}} + \frac{x_{2,CO_2}^a}{D_{2_{H_2},CO_2}} + \frac{x_{2,N_2}^a}{D_{2_{H_2},N_2}} \right)^{-1}\quad (5.181)$$

Knudsen-Diffusionskoeffizient für die Wasserstoff-Diffusion durch die poröse Membran-Supportschicht [RPP87]:

$$D_{Kn} = \frac{\varepsilon_{P,Supp}}{\tau_{K,Supp}} \cdot \frac{2 \cdot r_{P,Supp}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_{H_2}}}\quad (5.182)$$

5.1 Chemische Reaktoren

Porenradius $r_{P,Supp}$, Porosität $\varepsilon_{P,Supp}$ und Tortusität $\tau_{K,Supp}$ für α -Al₂O₃-Supportschicht [HSMT06], [OIT+11]:

$$r_{P,Supp} = 1,45e^{-6} \quad (5.183)$$

$$\varepsilon_{P,Supp} = 0,43 \quad (5.184)$$

$$\tau_{K,Supp} = 2,0 \quad (5.185)$$

Effektive Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff entsprechend Ersatzschaltbild in Abbildung 5.9 (ausgenommen Diffusion durch Membran):

Effektiver Diffusionskoeffizient Kanalmitte 1 bis Membran:

$$D_{eff,1,H_2} = D_{m,1,H_2} \quad (5.186)$$

Effektiver Diffusionskoeffizient in poröser Supportschicht (Knudsen-Diffusion und gewöhnliche Gasdiffusion):

$$\frac{1}{D_{eff,2-1,H_2}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{m,2,H_2}} \quad (5.187)$$

Effektiver Diffusionskoeffizient Supportschicht bis Kanalmitte 2:

$$D_{eff,2-2,H_2} = D_{m,2,H_2} \quad (5.188)$$

Molare Wasserstoffkonzentrationen an der Membranoberfläche im finiten Volumen i:

$$x_{1,H_2}^*[i] = x_{1,H_2}^m[i] - \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \cdot R \cdot T_1^m[i] \cdot \frac{\left(\frac{0,5 \cdot h_{1,K}}{D_{eff,1,H_2}}\right)}{p_1^m[i]} \quad (5.189)$$

$$x_{2,H_2}^*[i] = x_{2,H_2}^m[i] + \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \cdot R \cdot T_2^m[i] \cdot \frac{\left(\frac{d_{Supp}}{D_{eff,2-1,H_2}} + \frac{0,5 \cdot h_{2,K}}{D_{eff,2-2,H_2}}\right)}{p_2^m[i]} \quad (5.190)$$

$$\text{mit} \quad (5.191)$$

$$x_{1,H_2}^m[i] = \left(x_{1,H_2}^e[i] + x_{1,H_2}^a[i]\right) \quad (5.192)$$

$$x_{2,H_2}^m[i] = \left(x_{2,H_2}^e[i] + x_{2,H_2}^a[i]\right) \quad (5.193)$$

Die Diffusion von Wasserstoff durch die aktive Schicht einer dichten Metallmembran kann unter Verwendung von Sievert's-Gesetz bestimmt werden. Die zum Einsatz kommende Palladium-Membran wird dabei durch den Membranwirkungsgrad η_{Mem} , den Diffusionskoeffizienten k^{diff} , der Aktivierungsenergie E_a sowie dem Exponenten M ($M = 0,5$ für $T > 400^\circ\text{C}$ und $d_{mem} > 10\mu\text{m}$) charakterisiert. Weitere Einflussgrößen sind die Membrandicke, die Membranfläche, die Membrantemperatur sowie die Differenz der Partialdrücke. Für den Wasserstoffdiffusionsstrom gilt nach [XQW+10]:

$$\dot{n}_{H_2}^{diff}[i] = \eta_{Mem} \cdot k^{diff} \cdot \frac{A_n}{d_{Mem}} \cdot \left(\left(p_{1,H_2}^*[i]\right)^M - \left(p_{2,H_2}^*[i]\right)^M \right) \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T_{Mem}^m[i]}\right)} \quad (5.194)$$

Gesamtwasserstoffdiffusionsmassenstrom durch die Membran:

$$\dot{m}_{H_2}^{diff} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{H_2}^{diff}[i] \cdot M_{H_2} \quad (5.195)$$

Membranabscheidegrad für Wasserstoff ohne Berücksichtigung der Wassergas-Shift-Reaktion:

$$T_{f,H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{diff}}{\dot{n}_{1,H_2}^e} \quad (5.196)$$

Membranabscheidegrad für Wasserstoff mit Berücksichtigung der Wassergas-Shift-Reaktion:

$$T_{f,H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{diff}}{(\dot{n}_{1,H_2}^e + \dot{n}_{1,CO}^{sh})} \quad (5.197)$$

5.1.4.5 Chemisches Modell

Bei entsprechender Füllung der Gaskanäle mit einer geeigneten Katalysatorschüttung kann der Membranreaktor auch als Wassergas-Shift-Reaktor betrieben werden:



Ermittlung CO-Shift-Reaktionsrate pro finitem Volumen über den kinetische Ausdruck von Langmuir-Hinshelwood nach [CRI00] (Permeatseite/Kanal 1):

$$r_{1,CO}^{sh}[i] = k_{CO}^{sh} \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot \left(p_{1,H_2}^a \cdot p_{1,H_2O}^a - p_{1,CO_2}^a \cdot \frac{p_{1,H_2}^a}{K_{GGW}} \right) \cdot \sqrt{\left(1 + K_{CO} \cdot p_{1,CO}^a + K_{H_2O} \cdot p_{1,H_2O}^a + K_{CO_2} \cdot p_{1,CO_2}^a \right)} \cdot \rho_{Kat} \quad (5.199)$$

Parameter für eine Hochtemperatur-CO-Shift-Katalysatorschüttung aus Fe-Cr-Oxid [CRI00]:

$$\rho_{Kat} = 2,4 \frac{g}{cm^3} \quad (5.200)$$

$$K_{GGW} = \exp \left(\frac{4577,8}{T_1^m[i]} - 4,33 \right) \quad (5.201)$$

$$k_{CO}^{sh} = \exp \left(-\frac{29364}{1,987 \cdot T_1^m[i]} + \frac{40,32}{1,987} \right) \quad (5.202)$$

$$K_{CO} = \exp \left(\frac{3064}{1,987 \cdot T_1^m[i]} - \frac{6,74}{1,987} \right) \quad (5.203)$$

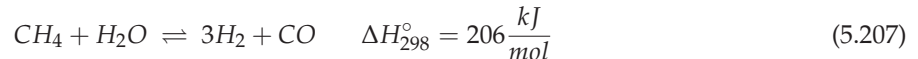
$$K_{H_2O} = \exp \left(-\frac{6216}{1,987 \cdot T_1^m[i]} + \frac{12,77}{1,987} \right) \quad (5.204)$$

$$K_{CO_2} = \exp \left(\frac{12542}{1,987 \cdot T_1^m[i]} - \frac{18,45}{1,987} \right) \quad (5.205)$$

Bestimmung des umgesetzten CO-Shift-Molenstroms pro finitem Volumen über Reaktionsrate und Katalysatorvolumen [Wie00] (Permeatseite/Kanal 1):

$$\dot{n}_{1,CO}^{sh}[i] = r_{1,CO}^{sh}[i] \cdot V_{Kat,n} \quad (5.206)$$

Enthalten die Gasströme Methan wird zusätzlich folgende Reaktionsgleichung berücksichtigt (Modell vergl. Kapitel 5.1.1):



$$(5.208)$$

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Das mathematische Modell der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) beschreibt einen Reaktor, in dem chemische, elektrochemische und elektrische Prozesse parallel ablaufen [BU08]. Die Modellierung basiert auf dem Ansatz des idealen Rührkesselreaktors (0 D, stationär), wobei die Geometrie beispielsweise für die Berechnung der ohmschen Widerstände anhand analytischer Zusammenhänge implementiert wird. Entsprechend Abbildung

5.10 wird die SOFC in die jeweils als Rührkesselreaktor modellierten Bereiche Anodengaskanal, Membran-Elektrolyt-Einheit (MEA) und Kathodengaskanal unterteilt. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich alle Zellebenen im Stack gleich Verhalten und mögliche Randeﬀekte vernachlässigt werden können. Die Grundlage für die Modellierung der geometrischen Zusammenhänge bildet das u.a. in dieser Arbeit entwickelte und konstruierte, in Kapitel 4 dargestellte, kaskadierte DIR- (direkte interne Reformierung) Stack Design mit einer anodengestützten keramischen MEA (ASC) und einer metallischen Interkonnektor-Struktur. Dementsprechend besteht jede Zellebene aus mehreren seriell, in Strömungsrichtung des Brenngases verschalteten Zellen. Die Zellebenen können zusätzlich parallel verschaltet werden, um die gewünschte elektrische Stack-Leistung zu erzielen. Die serielle elektrische Verschaltung wird mittels eines vereinfachten linearen Ansatzes modelliert. Bezüglich der Elektrochemie sind die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid inkl. entsprechender elektrischer und elektrochemischer Verlustmechanismen berücksichtigt. Es besteht die Möglichkeit entweder die auftretenden Verluste detailliert mittels sogenannter Überspannungen zu bestimmen oder -falls bekannt- einen festen ASR- (area specific resistance) Wert für die Zelle vorzugeben. Zusätzlich zu den elektrochemischen Reaktionen sind chemische Reaktionen, welche in den Gaskanälen und den porösen Elektroden ablaufen im Modell implementiert. In der Anode wird die Dampf-Reformierung von Methan katalysiert durch die Nickel-Anodenbestandteile und im Anodengaskanal die homogene CO-Shift-Reaktion berücksichtigt. Darüber hinaus wird überprüft, ob der sich aufgrund des Betriebszustandes einstellende thermodynamische Zustand die Oxidation der Nickelanode sowie Rußbildung auf der Anodenseite begünstigt. Die durch die verlustbehafteten elektrischen und elektrochemischen Prozesse in der MEA und der Interkonnektor-Struktur entstehende Abwärme wird über Anoden- und Kathodengase oder als Verlustwärme über die Außenfläche an die Umgebung abgeführt oder im Falle von direkter interner Reformierung direkt in die endotherme Reformierung eingebunden. Für die Modellierung eines IIR- (indirekte interne Reformierung) Systems kann der Zelle pauschal ein Wärmestrom entzogen werden, welcher dann in einen Reformierungsreaktor eingekoppelt werden kann. Somit ermöglicht das SOFC-Modell sowohl die Simulation von DIR-Stacks für Methan als auch von IIR-Stacks für alle relevanten Kohlenwasserstoffe.

Bei der Entwicklung des mathematischen Modells der SOFC wurde auf folgende Quellen zurückgegriffen: [Sch03a], [HVF07], [RPP87], [Bae02], [Fis08], [Net05a], [Net07], [Ste09], [BU08], [SS03], [Sel02], [RA96], [Leo10], [Bos92b], [Win02], [Wie00].

Im Modell berücksichtigte Reaktionsgleichungen: Elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff:



Elektrochemische Umsetzung von Kohlenmonoxid:



Methan-Dampf-Reformierung in der porösen Anode:



Homogene Wassergas-Shift-Reaktion im Anodengaskanal und in der porösen Anode:

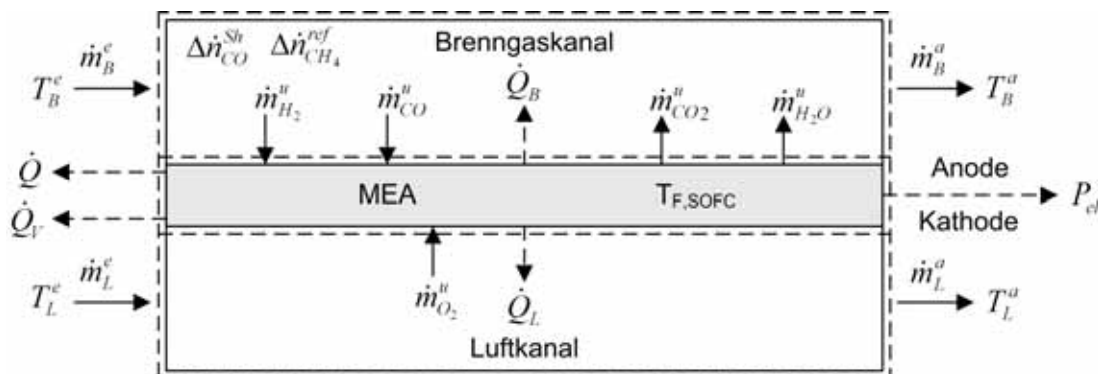
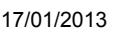


ABBILDUNG 5.10: Bilanzraum SOFC



Modellannahmen:

- stationäres Modell
- 0D-Modell mit analytisch hinterlegter Geometrie
- Gaskanäle stellen idealen Rührkesselreaktor dar

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

- Gase treten mit Gaskanalaustrittstemperatur in die Elektroden ein und verlasse diese mit homogener Feststofftemperatur $T_{F,SOFC}$
- Feststoffkomponenten (MEA, Interkonnektor, etc.) stellen homogen Körper mit einheitlichen Eigenschaftsgrößen dar (z.B. $j_m, T_{SOFC} = const.$)
- Strahlung zwischen Wand und Gasen vernachlässigt
- alle ein- und austretenden Stoffe liegen gasförmig vor
- ideales Gasverhalten (Realgaskorrektur mittels Fugazitäten)
- berücksichtigte Gasbestandteile: $CH_4, CO, H_2, CO_2, H_2O, N_2, O_2$
- hydraulisch und thermisch voll ausgebildete laminare Kanalströmung
- vollständiger Umsatz von CH_4 im Eingangsbereich der Anode
- CO-Shift-Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht (GGW) bei T_{SOFC}^a (Berücksichtigung einer Temperaturkorrektur ΔT_{GGW})
- C-Bildung wird überprüft aber nicht in Bilanzierung berücksichtigt
- vollständiger Umsatz bei Reaktionen
- Modell nur für $\lambda \geq 1$ gültig
- pauschale Überprüfung auf Anodenoxidation ohne Rückkopplung auf berücksichtigte elektrochemische Reaktionen
- Elektrochemie wird mit homogener Feststofftemperatur $T_{F,SOFC}$ berechnet
- alle Zellen im Stack verhalten sich gleich (keine Randeffekte)
- bezüglich Kaskadierung Annahme eines linearisierten Verhaltens für die gesamte Zelle
- pauschale Berücksichtigung thermischer Verluste an die Umgebung (gleichmäßig über Stack verteilt)
- Druckverluste werden pauschal festgelegt

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_B^e	Massenstrom Brenngas Eintritt
	T_B^e	Temperatur Brenngas Eintritt
	p_B^e	Druck Brenngas Eintritt
	h_B^e	Spezifische Enthalpie Brenngas Eintritt
	\dot{m}_L^e	Massenstrom Luft Eintritt
	T_L^e	Temperatur Luft Eintritt
	p_L^e	Druck Luft Eintritt
	h_L^e	Spezifische Enthalpie Luft Eintritt
Austrittswerte	\dot{m}_B^a	Massenstrom
	T_B^a	Temperatur
	p_B^a	Druck
	h_B^a	Spezifische Enthalpie
	\dot{m}_L^a	Massenstrom
	T_L^a	Temperatur
	p_L^a	Druck
	h_L^a	Spezifische Enthalpie
	\dot{Q}	abgeführter Wärmestrom
	\dot{Q}_V	Verlustwärmestrom an Umgebung
	P_{el}	elektrische Leistung

TABELLE 5.7: Ein- und Austrittsparameter der Komponente SOFC

	Parameter	Bedeutung
	λ	Luftüberschuss
	$\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{sh}}$	Umsatz CO-Shift-Reaktion
	ΔT_{GGW}	Korrekturtemperatur für GGW-Berechnung
	U	Zellspannung
	I	Stromstärke
	$R_{\Omega,i}$	innerer Widerstand / ASR-Wert
	j_m	mittlere Stromdichte
	j_{H_2}	H_2 -Stromdichte
	j_{CO}	CO-Stromdichte
	A_{akt}	aktive Fläche
	U_f	Brennstoff-Umsatzgrad
	η_{el}	elektrischer Wirkungsgrad
Komponenten-spezifisch	$T_{\text{F,SOFC}}$	Feststofftemperatur
	$h_{\text{K,B}}$	Kanalhöhe Anode/Brenngas
	$b_{\text{K,B}}$	Kanalbreite Anode/Brenngas
	$b_{\text{S,B}}$	Stegbreite Anode/Brenngas
	$h_{\text{K,L}}$	Kanalhöhe Kathode/Luft
	$b_{\text{K,L}}$	Kanalbreite Kathode/Luft
	$b_{\text{S,L}}$	Stegbreite Kathode/Luft
	l_{K}	Kanallänge
	$n_{\text{K,B}}$	Anzahl Kanäle Anode/Brenngas
	$n_{\text{K,L}}$	Anzahl Kanäle Kathode/Luft
	n_{Z}	Anzahl Zellen
	n_{Kask}	Anzahl Kaskadierungsstufen
	δ_{An}	Dicke Anode
	δ_{El}	Dicke Elektrolyt
	δ_{Ka}	Dicke Kathode
	δ_{IC}	Dicke Interkonnektor
	ζ_{B}	Druckverlustbeiwert Anode/Brenngas
	ζ_{L}	Druckverlustbeiwert Kathode/Luft
	Δp_{B}	Druckverlust Brennstoff
	Δp_{L}	Druckverlust Luft
	k_{Iso}	Wärmedurchgangskoeffizient Isolierung
	A_{aussen}	Außenfläche Isolierung
	T_{U}	Umgebungstemperatur

TABELLE 5.8: Komponenten-spezifische Parameter der Komponente SOFC

5.2.1 Bilanzierung

Für die in Abbildung 5.10 skizzierte SOFC gelten folgende Bilanzgleichungen:

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Energiebilanz Brennstoffseite:

$$\dot{H}_B^e(T_B^e) + \dot{Q}_B + \dot{H}_{H_2O}^u(T_{F,SOFC}) + \dot{H}_{CO_2}^u(T_{F,SOFC}) = \dot{H}_B^a(T_B^a) + \dot{H}_{H_2}^u(T_B^a) + \dot{H}_{CO}^u(T_B^a) \quad (5.213)$$

Energiebilanz Luftseite:

$$\dot{H}_L^e(T_L^e) + \dot{Q}_L = \dot{H}_{O_2}^u(T_L^a) + \dot{H}_L^a(T_L^a) \quad (5.214)$$

Energiebilanz Feststoff (MEA und Gehäuse):

$$m_{F,SOFC} \cdot c_{p,F,SOFC} \cdot \frac{dT_{F,SOFC}}{dt} = -\dot{Q}_B - \dot{Q}_L - P_{el} - \dot{Q}_V + \dot{H}_{H_2}^u(T_B^a) - \dot{H}_{H_2O}^u(T_{F,SOFC}) + \dot{H}_{CO}^u(T_B^a) - \dot{Q} - \dot{H}_{CO_2}^u(T_{F,SOFC}) - \dot{H}_{O_2}^u(T_L^a) \quad (5.215)$$

$$\dot{H} = \dot{m} \cdot (h(T) + H_u) \quad (5.216)$$

Massenbilanz Brennstoffseite:

$$\dot{m}_B^a = \dot{m}_B^e + \dot{m}_{O_2}^u \quad (5.217)$$

Massenbilanz Luftseite:

$$\dot{m}_L^a = \dot{m}_L^e - \dot{m}_{O_2}^u \quad (5.218)$$

Molenbilanzen Brennstoffseite:

$$\dot{n}_{H_2}^a = \dot{n}_{H_2}^e + 3 \cdot \dot{n}_{CH_4}^{ref} + \dot{n}_{CO}^{sh} - \dot{n}_{H_2}^u \quad (5.219)$$

$$\dot{n}_{CO}^a = \dot{n}_{CO}^e - \dot{n}_{CO}^{sh} + \dot{n}_{CH_4}^{ref} - \dot{n}_{CO}^u \quad (5.220)$$

$$\dot{n}_{CH_4}^a = \dot{n}_{CH_4}^e - \dot{n}_{CH_4}^{ref} \quad (5.221)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^a = \dot{n}_{H_2O}^e + \dot{n}_{H_2}^u - \dot{n}_{CH_4}^{ref} - \dot{n}_{CO}^{sh} \quad (5.222)$$

$$\dot{n}_{CO_2}^a = \dot{n}_{CO_2}^e + \dot{n}_{CO}^{sh} + \dot{n}_{CO}^u \quad (5.223)$$

$$\dot{n}_{N_2}^a = \dot{n}_{N_2}^e \quad (5.224)$$

Molenbilanz Luftseite:

$$\dot{n}_{H_2O}^a = \dot{n}_{H_2O}^e \quad (5.225)$$

$$\dot{n}_{CO_2}^a = \dot{n}_{CO_2}^e \quad (5.226)$$

$$\dot{n}_{N_2}^a = \dot{n}_{N_2}^e \quad (5.227)$$

$$\dot{n}_{O_2}^a = \dot{n}_{O_2}^e - \dot{n}_{O_2}^u \quad (5.228)$$

Elektrochemisch umgesetzte H_2 -/ CO -/ O_2 -Molenströme:

$$\dot{n}_{H_2}^u = \frac{I_{H_2}}{2 \cdot F} \quad (5.229)$$

$$\dot{n}_{CO}^u = \frac{I_{CO}}{2 \cdot F} \quad (5.230)$$

$$\dot{n}_{O_2}^u = 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2}^u + 0,5 \cdot \dot{n}_{CO}^u \quad (5.231)$$

Luftüberschuss:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}^e}{0,5 \cdot \dot{n}_{H_2}^e + 0,5 \cdot \dot{n}_{CO}^e + 2 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e} \quad (5.232)$$

Brennstoffumsatzgrad:

$$U_f = \frac{I}{F(2 \cdot \dot{n}_{H_2}^e + 2 \cdot \dot{n}_{CO}^e + 8 \cdot \dot{n}_{CH_4}^e)} \quad (5.233)$$

Druckverlustberechnung (anstelle Impulsbilanz):

$$p^a = p^e - \Delta p \quad (5.234)$$

Druckverlust aufgrund der Wandreibung für rechteckigen Kanal und laminare Strömung [Wag08], [Bos92b], [RPP87], [GF07]:

$$\Delta p = \xi_{ges} \frac{\rho_m}{2} \cdot w_m^2 \quad (5.235)$$

$$w_m = \frac{\dot{m}_m}{A_{q,K} \cdot \rho_m} \quad (5.236)$$

$$\rho_m = \frac{p_m \cdot M}{R \cdot T} \quad (5.237)$$

$$\xi_{ges} = \xi + \frac{4 \cdot f}{Re} \cdot \frac{l_k}{d_h} \quad (5.238)$$

$$f = 14,2 \text{ für quadratischen Querschnitt} \quad (5.239)$$

$$d_h = \frac{4 \cdot A_{q,K}}{U_K} = \frac{4 \cdot (b_K \cdot h_K)}{2 \cdot (b_K + h_K)} \quad (5.240)$$

$$Re = \frac{w_m \cdot d_h \cdot \rho_m}{\mu_m} \quad (5.241)$$

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i \cdot n_i}{\sum_{j=1}^n (x_j \cdot (\frac{n_j}{n_i})^{\frac{1}{2}})} \right) \quad (5.242)$$

5.2.2 Geometrie

Die dem Modell zugrunde gelegte Geometrie wird in Kapitel 4 beschrieben und ist in Abbildung 5.13 vereinfacht skizziert. Für die Modellierung der Elektrochemie sowie der Wärme- und Stoffübertragung werden folgende geometrischen Größen benötigt:

Hydraulischer Durchmesser Kanäle:

$$d_h = \frac{4 \cdot b_K \cdot h_K}{2 \cdot (b_K + h_K)} \quad (5.243)$$

Querschnittsfläche Kanäle:

$$A_q = 0,5 \cdot n_Z \cdot n_K \cdot b_K \cdot h_K \quad (5.244)$$

Aktive Fläche der SOFC:

$$A_{akt} = n_Z \cdot l_k \cdot b_{ges} \quad (5.245)$$

aktive Fläche pro Kaskade:

$$A_{akt,Kask} = \frac{A_{akt}}{(n_{Kask} \cdot n_Z)} \quad (5.246)$$

Elektrische Kontaktfläche Anode bzw. Kathode mit Interkonnektor:

$$A_{Kont} = b_s \cdot l_{Kask} \cdot (n_K + 1) \quad (5.247)$$

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Wärmeübertragungs-Fläche Anode bzw. Kathode:

$$A_{An/Ka} = 0,5 \cdot n_z \cdot n_k \cdot 2 \cdot (l_K \cdot b_K + l_K \cdot h_K) \quad (5.248)$$

5.2.3 Wärmeübertragung

Wie in Abbildung 5.10 skizziert, findet ein Wärmeübergang von der sich aufgrund der ablaufenden elektrochemischen und chemischen Reaktionen sowie den elektrischen und elektrochemischen Verlustmechanismen aufheizenden MEA an die kühlenden Anoden- und Kathodengase statt. Für den konvektiven Feststoff/Gas-Wärmeübergang gilt (Strahlungswärmeübergang wird aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen vernachlässigt):

$$\dot{Q}_B = \alpha_{An} \cdot A_{An} \cdot (T_{F,SOFC} - T_B^a) \quad (5.249)$$

$$\dot{Q}_L = \alpha_{Ka} \cdot A_{Ka} \cdot (T_{F,SOFC} - T_L^a) \quad (5.250)$$

Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizient bzw. der mittleren Nusseltzahl erfolgt analog der Berechnung für den Membranreaktor für eine hydrodynamisch ausgebildete Laminarströmung und konstante Wärmestromdichte sowie konstante Umfangstemperatur für einen rechteckigen Kanal nach [SS03] (vergl. Kapitel 5.6).

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_L}{d_h} \quad (5.251)$$

$$(5.252)$$

Die Wärmeverluste über die Stack-Oberfläche an die Umgebung können bei bekannten Isolierungseigenschaften wie folgt bestimmt werden (vergl. Kapitel 5.3.3):

$$\dot{Q}_V = k_{Iso} \cdot A_{ausen} \cdot (T_{F,SOFC} - T_U) \quad (5.253)$$

Zusätzlich kann dem Feststoff pauschal ein Wärmestrom \dot{Q} entzogen werden (siehe Abbildung 5.10). Dieser kann für die vereinfachte Modellierung einer internen Wärmeabfuhr, beispielsweise für eine indirekte interne Reformierung (IIR), verwendet werden.

5.2.4 Chemisches Modell

Bezüglich der in den Gaskanälen und den porösen Elektroden ablaufenden chemischen Vorgänge werden die Methan-Dampf-Reformierung, die CO-Shift-Reaktion sowie die Rußbildung berücksichtigt. Aufgrund des hohen Anteils an katalytisch aktivem Nickel in den porösen Anoden, den hohen Temperaturen und dem hohen Anteil von Wasserdampf wird vereinfachend davon ausgegangen, dass das in die Anode eintretende Methan im Eintrittsbereich durch die Methan-Dampf-Reformierungsreaktion vollständig zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt wird [RA96]. Bei der CO-Shift-Reaktion wird davon ausgegangen, dass sich diese bei den Betriebsbedingungen immer im chemischen Gleichgewicht befindet [Sel02]. Die Modellierung der CO-Shift-Reaktion erfolgt analog der Beschreibung in Kapitel 5.1.1 wobei die Austrittszustände des Anodengases als Eingangsgrößen für die Berechnung dienen. Die bei bestimmten Betriebszuständen im Anodenkanal auftretende Rußbildung wird nicht in der Bilanzierung berücksichtigt, sondern nur überprüft, ob der vorliegende thermodynamische Zustand eine Rußbildung grundsätzlich zulässt (vergl. Kapitel 5.1.1) [Net05a].

5.2.5 Elektrisches Modell

Das als Grundlage für die Modellierung verwendete, in Abbildung 5.12 gezeigte, elektrische Ersatzschaltbild der SOFC setzt sich zusammen aus den Ersatzspannungsquellen U_{N,H_2} und $U_{N,CO}$ bedingt durch die unabhängig voneinander ablaufende elektrochemische Oxidation von H_2 und CO sowie den bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Überspannungen zur Berücksichtigung der elektrischen und elektrochemischen Verlustmechanismen [RA96].

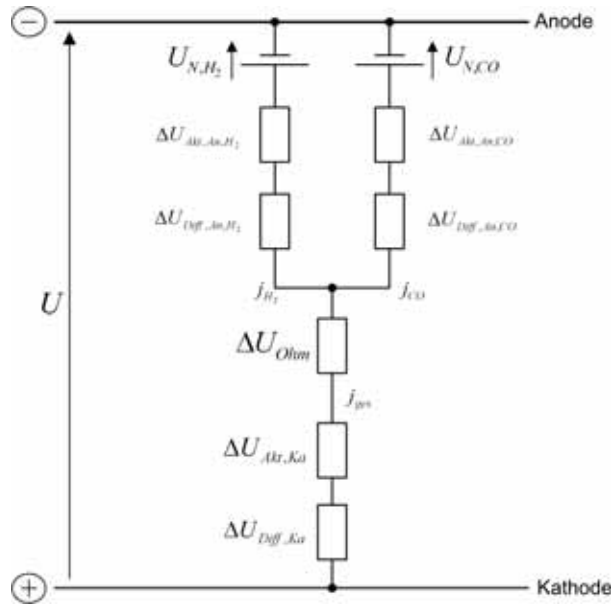


ABBILDUNG 5.12: Ersatzschaltbild SOFC (eigene Darstellung aufbauend auf [RA96])

Folgende Überspannungen werden analog zu Abbildung 5.12 berücksichtigt (vergl. Abbildung 2.5 und Kapitel 2.1.2):

- Aktivierungsüberspannung Anode H_2 -Oxidation: $\Delta U_{Akt,An,H_2}$
- Aktivierungsüberspannung Anode CO-Oxidation: $\Delta U_{Akt,An,CO}$
- Aktivierungsüberspannung Kathode: $\Delta U_{Akt,Ka}$
- ohmsche Überspannung: ΔU_{Ω}
- Diffusionsüberspannungen Anode H_2 -Oxidation: $\Delta U_{Diff,An,H_2}$
- Diffusionsüberspannungen Anode CO-Oxidation: $\Delta U_{Diff,An,CO}$
- Diffusionsüberspannungen Kathode: $\Delta U_{Diff,Ka}$

Die zwischen Anode und Kathode anliegende Zellspannung ergibt sich als Differenz aus Nernstspannung und der Summe der Überspannungen jeweils für die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die sich aus den Potentialdifferenzen ergebenden Stromdichten j_{H_2} und j_{CO} stellen sich so ein, dass beide folgende Gleichungen erfüllt sind [RA96], [Leo10]:

$$U = U_{N,H_2} - \Delta U_{H_2} \quad (5.254)$$

$$U = U_{N,CO} - \Delta U_{CO} \quad (5.255)$$

Die Summe der Überspannungen setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta U_{H_2} = \Delta U_{\Omega} + \Delta U_{Akt,An,H_2} + \Delta U_{Akt,Ka} + \Delta U_{Diff,An,H_2} + \Delta U_{Diff,Ka} \quad (5.256)$$

$$\Delta U_{CO} = \Delta U_{\Omega} + \Delta U_{Akt,An,CO} + \Delta U_{Akt,Ka} + \Delta U_{Diff,An,CO} + \Delta U_{Diff,Ka} \quad (5.257)$$

Mittels der Summe der Überspannungen und der mittleren Gesamtstromdichte kann der ASR-Wert (area specific resistance) der Zelle bestimmt werden:

$$ASR = R_{\Omega,i} = \frac{\Delta U}{j_m} \quad (5.258)$$

Nach dem ohmschen Gesetz gilt dann allgemein für die Zellspannung:

$$U = U_N - R_{\Omega,i} \cdot j_m \quad (5.259)$$

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Für Stromstärke und Stromdichte gelten folgende Zusammenhänge:

$$j_m = j_{H_2} + j_{CO} \quad (5.260)$$

$$I = j_m \cdot A_{akt} \quad (5.261)$$

$$I_{H_2} = j_{H_2} \cdot A_{akt} \quad (5.262)$$

$$I_{CO} = j_{CO} \cdot A_{akt} \quad (5.263)$$

$$I_{H_2} = 2 \cdot F \cdot \dot{n}_{H_2}^u \quad (5.264)$$

$$I_{CO} = 2 \cdot F \cdot \dot{n}_{CO}^u \quad (5.265)$$

Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle berechnet sich zu:

$$P_{el} = U \cdot I \quad (5.266)$$

Für die Wirkungsgrade gilt damit (vergl. Kapitel 2.1.2):

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{P_{el,SOFC}}{\dot{m}_B^e \cdot Hu_B^e} \quad (5.267)$$

$$\eta_{th,SOFC} = \frac{\Delta^R G}{\Delta^R H} \quad (5.268)$$

$$\eta_{U,SOFC} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (5.269)$$

$$\eta_{I,SOFC} = U_f \quad (5.270)$$

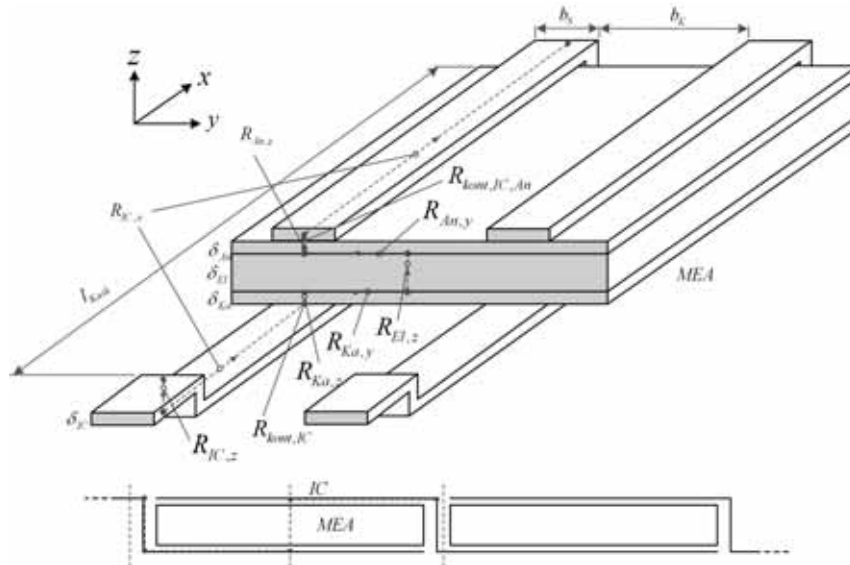


ABBILDUNG 5.13: Ohmsches Widerstandsnetzwerk einer Kaskade

Die ohmsche Überspannung resultiert aus den ohmschen Widerständen bzw. der begrenzten elektrischen Leitfähigkeit der elektronenleitenden Komponenten Anode, Kathode und Interkonnektor, der begrenzten Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten sowie den Kontaktwiderständen zwischen Elektroden und Interkonnektor. Die ohmschen Widerstände der stromdurchflossenen Komponenten bilden entlang des Stromweges, wie in Abbildung 5.13 schematisch für einen Kanal einer Kaskade (vergl. Kapitel 4) dargestellt, eine Reihenschaltung [RA96]:

$$R_{\Omega,ges} = R_{\Omega,IC,x} + R_{\Omega,IC,z} + R_{\Omega,Kont,IC/Ka} + R_{\Omega,Ka,y} + R_{\Omega,Ka,z} + R_{\Omega,El,z} + R_{\Omega,An,z} + R_{\Omega,An,y} + R_{\Omega,Kont,IC/An} \quad (5.271)$$

Die ohmsche Überspannung aufgrund des elektrischen Widerstands der stromdurchflossenen Komponenten

ergibt sich mit dem ohmschen Gesetz zu:

$$\Delta U_{\Omega} = R_{\Omega,ges} \cdot I = R_{\Omega,ges} \cdot j_m \cdot A_{akt,Kask} \quad (5.272)$$

Die Berechnung der ohmschen Einzelwiderstände erfolgt über die elektrische Leitfähigkeit σ der entsprechenden Materialien, die jeweiligen stromdurchflossenen Flächen und die Dicke der stromdurchflossenen Komponenten:

$$R_{\Omega,x} = \frac{\delta_x}{\sigma_x \cdot A_x} \quad (5.273)$$

$$x = An, El, Ka, IC \quad (5.274)$$

Die Leitfähigkeiten der Materialien sind Funktionen der lokalen Zelltemperatur $\sigma = f(T_{F,SOFC})$. Zwischen den Leitfähigkeiten der MEA-Materialien und der Zelltemperatur besteht ein exponentieller Zusammenhang, so dass die Leitfähigkeiten bei sinkenden Temperaturen deutlich abfallen. Insbesondere bei der Elektrolytleitfähigkeit ist diese Abhängigkeit sehr stark ausgeprägt [RA96]. Für die Leitfähigkeiten der keramischen MEA-Komponenten gilt nach [RA96] und [Bos92b]:

$$\sigma_{An} = \frac{95 \cdot 10^6}{T_{F,SOFC}} \cdot e^{-\frac{1150}{T_{F,SOFC}}} \text{ (Nickel – Cermet)} \quad (5.275)$$

$$\sigma_{El} = 3,34 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{10300}{T_{F,SOFC}}} \text{ (Yttrium – stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ))} \quad (5.276)$$

$$\sigma_{Ka} = \frac{44,3 \cdot 10^6}{T_{F,SOFC}} \cdot e^{-\frac{1044}{T_{F,SOFC}}} \text{ (Lanthan – Strontium – Perowskit)} \quad (5.277)$$

Für die Leitfähigkeit des metallischen Interkonnektors (Crofer 22 APU) gilt nach [VDM10]:

$$\sigma_{IC} = 3,012 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{0,00324}{T_{F,SOFC}}} + 7,699 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{9,868 \cdot 10^{-7}}{T_{F,SOFC}}} \quad (5.278)$$

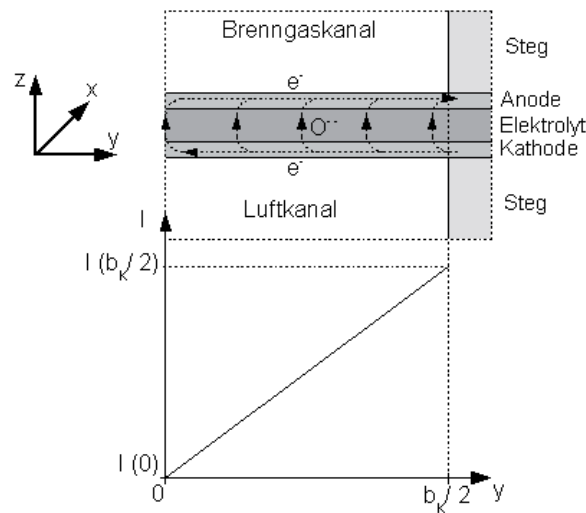


ABBILDUNG 5.14: Stromzunahme in den Elektroden

Bei der Berechnung der Widerstände einiger Abschnitte ist zu beachten, dass die dazugehörigen Ströme über dem Abschnitt nicht konstant sind, beispielsweise der Elektronenfluss in Anode und Kathode. Die Elektrodenzufuhr und -abfuhr erfolgt über die Stege, so dass der Strom in den Elektroden jeweils unterhalb der Stege maximal wird. Durch die im Idealfall gleichmäßig über den Kanal verteilten elektrochemischen Reaktionen nimmt die Anzahl der Elektronen zur Kanalmitte hin kontinuierlich ab, bis aufgrund der Symmetrie in der Kanalmitte kein Elektronenstrom mehr vorhanden ist. Es wird, wie in Abbildung schematisch dargestellt, vereinfachend angenommen, dass die Stromstärke in den Elektroden von Null Ampere in der Kanalmitte linear

auf einen Maximalwert unterhalb der Stege zunimmt. Die mittlere Stromstärke kann mit der getroffenen Annahme wie folgt bestimmt werden:

$$I(y = 0) = 0A \quad (5.279)$$

$$I(y = b_K/2) = I_{max} = I \quad (5.280)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \cdot (I(y = 0) + I(y = b_K/2)) = \frac{1}{2} \cdot I \quad (5.281)$$

Für den Spannungsabfall folgt damit:

$$\Delta U_\Omega = R_\Omega \cdot I_m = \frac{1}{2} \cdot R_\Omega \cdot I \quad (5.282)$$

Die Einzelwiderstände der Komponenten bzw. Komponentenabschnitte können entsprechend den geometrischen Zusammenhängen aus Abbildung 5.13 sowie der Kenntnis der Anzahl der Kanäle und Stege und den daraus resultierenden Flächen bestimmt werden:

Membran-Elektrolyt-Einheit (MEA):

$$R_{Ka,z} = \frac{\delta_{Ka}}{\sigma_{Ka} \cdot A_{akt,Kask}} \quad (5.283)$$

$$R_{Ka,y} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(\frac{b_K}{2} + \frac{b_s}{2}\right)}{\sigma_{Ka} \cdot (\delta_{Ka} \cdot l_{Kask}) \cdot n_{K,L}} \quad (5.284)$$

$$R_{El,z} = \frac{\delta_{El}}{\sigma_{El} \cdot A_{akt,Kask}} \quad (5.285)$$

$$(5.286)$$

$$R_{An,y} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(\frac{b_K}{2} + \frac{b_s}{2}\right)}{\sigma_{An} \cdot (\delta_{An} \cdot l_{Kask}) \cdot n_{K,B}} \quad (5.287)$$

$$R_{An,z} = \frac{\delta_{An}}{\sigma_{An} \cdot A_{akt,Kask}} \quad (5.288)$$

$$(5.289)$$

Der ohmsche Kontaktwiderstand zwischen Elektroden und Interkonnektor wird nach [RA96] mit $0,01\Omega$ angenommen:

$$R_{\Omega,Kont} = 0,01 \frac{\Omega}{m^2} \cdot A_{Kont} \quad (5.290)$$

$$R_{\Omega,Kont,IC/Ka} = 0,01 \frac{\Omega}{m^2} \cdot (b_s \cdot l_{Kask}) \cdot (n_{K,L} + 1) \quad (5.291)$$

$$R_{\Omega,Kont,IC/An} = 0,01 \frac{\Omega}{m^2} \cdot (b_s \cdot l_{Kask}) \cdot (n_{K,B} + 1) \quad (5.292)$$

Interkonnektor:

$$R_{\Omega,IC,x} = \frac{l_{Kask}}{\sigma_{IC} \cdot (2 \cdot d_{IC} \cdot b_s) \cdot (n_K + 1)} \quad (5.293)$$

$$R_{\Omega,IC,z} = \frac{(h_{MEA} + 2 \cdot \delta_{IC})}{\sigma_{IC} \cdot (\delta_{IC} \cdot b_{ges})} \quad (5.294)$$

5.2.5.1 Kaskadierung

Bei dem zu modellierenden, in Kapitel 4 vorgestellten Stack-Design handelt es sich um eine kaskadierte Struktur, bei der in Strömungsrichtung des reagierenden Stoffstromes mehrere Äquipotenzialflächen seriell miteinander verschaltet sind [Win02]. In Abbildung 5.15 ist beispielhaft das Ersatzschaltbild einer kaskadierten SOFC mit fünf Äquipotenzialflächen sowie das vereinfachte Ersatzschaltbild der Ersatzspannungsquelle, die jedes Brennstoffzellenelement darstellt, skizziert. Die Richtung der Stromstärke entspricht dabei der technischen Stromrichtung.

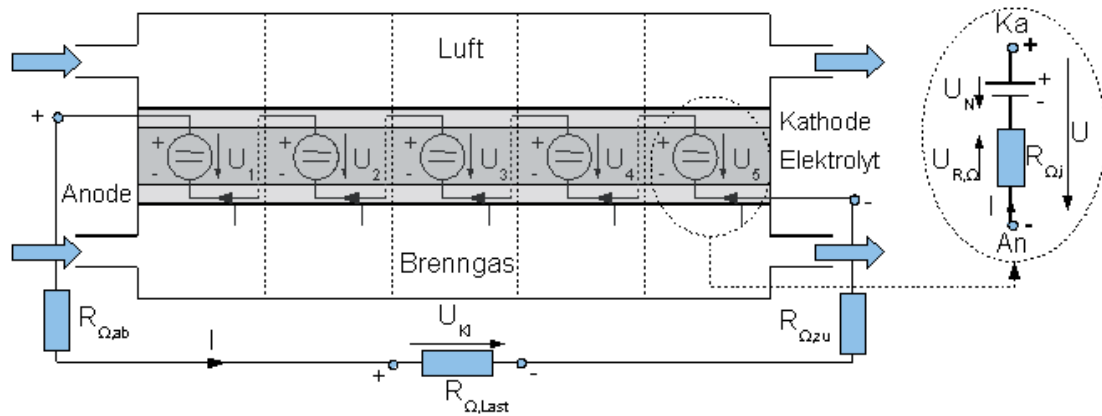


ABBILDUNG 5.15: Ersatzschaltbild einer kaskadierten SOFC

Im Idealfall entspricht die jeweilige Zellspannung eines seriellen Elements der lokalen Nernstspannung, welche mit steigendem Brenngasumsatzgrad und gleichzeitig abnehmendem Brenngaspartialdruck abfällt. Die Spannungen pro Äquipotentialfläche liegen somit in den vorderen Zellelementen deutlich über der Klemmspannung, die sich bei einer nicht kaskadierten Zellstruktur mit nur einer Äquipotentialfläche einstellen würde. In den hinteren Zellelementen fällt die Zellspannung aufgrund der geringen Brenngaskonzentration stark ab, bis sie im theoretischen Extremfall bei unendlich feiner Kaskadierung bei vollständigem Brenngasumsatz den Wert Null erreicht. Durch die in Abbildung 5.16 verdeutlichte Vergrößerung der Leistungsfläche unter der Kennlinie durch Kaskadierung bzw. den Betrieb bei mehreren Arbeitspunkten, kann im Vergleich zu nur einem Arbeitspunkt (siehe Abbildung 2.5) durch die eingangs lokal höheren Spannungen bei hohem Brenngasnutzungsgrad eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erreicht werden. Aufgrund der Reihenschaltung addieren sich die Spannungen bei konstanter Stromstärke, so dass hohe Leistungen bei relativ geringen Stromstärken erzielt werden können, was zu einer Minimierung der ohmschen Verluste im Stack führt [Win02].

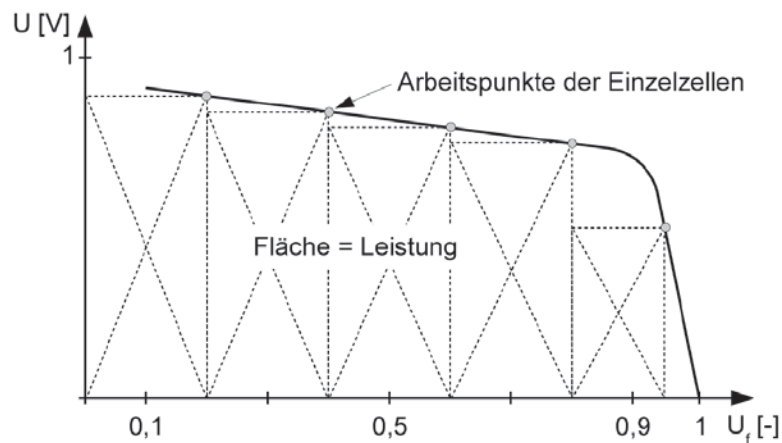


ABBILDUNG 5.16: Arbeitspunkte der seriell verschalteten Einzelzellen

Für die in Abbildung 5.15 gezeigte serielle Verschaltung gilt nach dem zweiten Kirchhoffschen Gesetz (Maschenregel), wonach beim Transport elektrischer Ladung in einem geschlossenen Stromkreis (Masche) nach dem Energieerhaltungssatz die zugeführte Arbeit der abgeführten elektrischen Arbeit entsprechen muss [Her01]:

$$\sum U_i = 0 \quad (5.295)$$

$$U_{Kl} = R_{\Omega, Last} \cdot I = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5 \quad (5.296)$$

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = I_5 = const. \quad (5.297)$$

Die Spannung der auf der rechten Seite in Abbildung 5.15 gezeigten Ersatzspannungsquelle ergibt sich mit

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

der Nernstspannung und dem ohmschen Gesetz zu:

$$U = U_N - U_\Omega = U_N - R_{\Omega,i} \cdot I \quad (5.298)$$

Unter der Annahme eines linearisierten Verhaltens der gesamten Zelle bzw. durch die Linearisierung des nahezu linear verlaufenden Bereichs der U-I-Kennlinie kann der Spannungsabfall pro kaskadierter Stufe mit dem inneren Widerstand der Zelle bestimmt werden zu:

$$\Delta U = R_{\Omega,i} \cdot I \quad (5.299)$$

Nach [Win02] geben n Teilzellen somit insgesamt folgende elektrische Leistung ab:

$$P_{el(n)} = \sum_i^n = 1 \left(U_0 - \frac{i \cdot I \cdot R_{\Omega,i}}{n} \right) \cdot \frac{I}{n} \quad (5.300)$$

Die Spannung in Teilzelle i ergibt sich mit der Ruhespannung U_0 zu:

$$U_i = U_0 - \sum_i^n = 1 \left(\frac{i \cdot I \cdot R_{\Omega,i}}{n} \right) \quad (5.301)$$

5.2.6 Elektrochemisches Modell

Für das in Abbildung 5.12 dargestellte elektrische Ersatzschaltbild der SOFC müssen neben den elektrischen Größen für die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid noch Nernstspannung, Aktivierungsüberspannung und Diffusionsüberspannung bestimmt werden (vergl. Kapitel 2.1.2).

Die Ersatzspannungsquellen resultierend aus der elektrochemischen Umsetzung von H_2 und CO können mittels der Nernstspannung quantifiziert werden.

Nernstspannung H_2 -Umsetzung:

$$\Delta^R G_{H_2}(T_{F,SOFC}) = G_{H_2O} - G_{H_2} - 0,5 \cdot G_{O_2} \quad (5.302)$$

$$U_{rev,H_2} = - \frac{\Delta^R G_{H_2}(T_{F,SOFC})}{2 \cdot F} \quad (5.303)$$

$$K_{H_2} = \frac{\left(\frac{p_{H_2O}^a \cdot \varphi_{H_2O}}{p_0} \right)}{\left(\frac{p_{H_2}^a \cdot \varphi_{H_2}}{p_0} \right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}^a \cdot \varphi_{O_2}}{p_0} \right)^{0,5}} \quad (5.304)$$

$$U_{N,H_2} = - \frac{\Delta^R G_{H_2}(T_{F,SOFC})}{2 \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T_{F,SOFC}}{2 \cdot F} \ln(K_{H_2}) \quad (5.305)$$

Nernstspannung CO -Umsetzung:

$$\Delta^R G_{CO}(T_{F,SOFC}) = G_{CO_2} - G_{CO} - 0,5 \cdot G_{O_2} \quad (5.306)$$

$$U_{rev,CO} = - \frac{\Delta^R G_{CO}(T_{F,SOFC})}{2 \cdot F} \quad (5.307)$$

$$K_{CO} = \frac{\left(\frac{p_{CO_2}^a \cdot \varphi_{CO_2}}{p_0} \right)}{\left(\frac{p_{CO}^a \cdot \varphi_{CO}}{p_0} \right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}^a \cdot \varphi_{O_2}}{p_0} \right)^{0,5}} \quad (5.308)$$

$$U_{N,CO} = - \frac{\Delta^R G_{CO}(T_{F,SOFC})}{2 \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T_{F,SOFC}}{2 \cdot F} \ln(K_{CO}) \quad (5.309)$$

Bei der Bestimmung der Diffusionsüberspannung wird entsprechend Abbildung 5.17 die Diffusion von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff von den jeweiligen Kanalmitten bis zur Dreiphasengrenzschicht sowie von Wasserdampf und Kohlendioxid von der Dreiphasengrenzschicht zurück zur Mitte der Kanäle berücksichtigt. Die Diffusionsvorgänge in den Kanälen zu den Elektroden bzw. von den Elektroden in die Kanäle

wird mittels des Modellansatzes der gewöhnlichen Gas-Diffusion beschrieben [RPP87]. Der Diffusionsprozess durch die porösen Elektroden stellt eine Parallelschaltung aus Knudsen-Diffusion und gewöhnlicher Gasdiffusion dar (vergl. Kapitel 5.6) [Wie00].

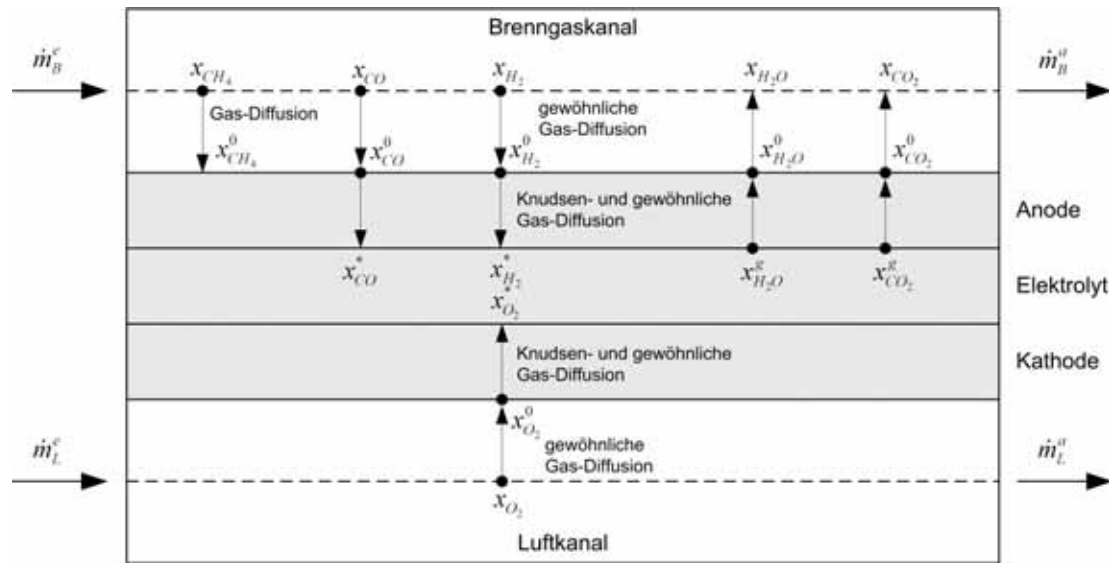


ABBILDUNG 5.17: Diffusionsmodell SOFC

Lennard-Jones-Potential:

$$\varepsilon/k \quad k: \text{Boltzmann-Konstante}$$

$$\varepsilon_{H_2}/k = 59,7 \quad (5.310)$$

$$\varepsilon_{CO}/k = 91,7 \quad (5.311)$$

$$\varepsilon_{CH_4}/k = 148,6 \quad (5.312)$$

$$\varepsilon_{H_2O}/k = 809,1 \quad (5.313)$$

$$\varepsilon_{CO_2}/k = 195,2 \quad (5.314)$$

$$\varepsilon_{N_2}/k = 71,4 \quad (5.315)$$

$$\varepsilon_{O_2}/k = 106,7 \quad (5.316)$$

Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \quad (5.317)$$

Lennard-Jones-Länge (Stoßdurchmesser Moleküle):

$$\sigma_{H_2} = 2,827 \quad (5.318)$$

$$\sigma_{CO} = 3,69 \quad (5.319)$$

$$\sigma_{CH_4} = 3,758 \quad (5.320)$$

$$\sigma_{H_2O} = 2,641 \quad (5.321)$$

$$\sigma_{CO_2} = 3,941 \quad (5.322)$$

$$\sigma_{N_2} = 3,798 \quad (5.323)$$

$$\sigma_{O_2} = 3,467 \quad (5.324)$$

Lennard-Jones-Länge zwischen zwei Molekülen:

$$\sigma_{12} = 0,5 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (5.325)$$

5.2 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Dimensionsloses Diffusions-Kollisions-Integral:

$$\Omega_{D_{1,2}} = \frac{1,06036}{\left(\frac{T_{F,SOFC} \cdot k}{\varepsilon_{12}}\right)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \cdot (\frac{T_{F,SOFC} \cdot k}{\varepsilon_{12}}))} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot (\frac{T_{F,SOFC} \cdot k}{\varepsilon_{12}}))} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot (\frac{T_{F,SOFC} \cdot k}{\varepsilon_{12}}))} \quad (5.326)$$

Binäre Diffusionskoeffizienten:

$$D_{12} = 1,858 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T_{SOFC}^{\frac{3}{2}} \cdot (\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})^{\frac{1}{2}}}{p^a \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{D_{1,2}}} \quad (5.327)$$

Diffusionskoeffizient der Einzelkomponente i in einer Gasmischung (Multikomponentensystem) für gewöhnliche Gasdiffusion [RPP87]:

$$D_{i,m} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (5.328)$$

Knudsendiffusionskoeffizient einer Gaskomponente durch die poröse Elektrode:

$$D_{1,Kn} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_K} \cdot \frac{2 \cdot r_p}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_{F,SOFC}}{\pi \cdot M_1}} \quad (5.329)$$

Effektiver Diffusionskoeffizient in den Elektroden (gewöhnliche Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion):

$$\frac{1}{D_{eff1}} = \frac{1}{D_{1,m}} + \frac{1}{D_{1,Kn}} \quad (5.330)$$

Diffusionsüberspannung Anode H_2 :

$$\Delta U_{Diff,An,H_2} = -\frac{R \cdot T_{F,SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{\frac{1-j_{H_2} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \cdot (\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,H_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,H_2}})}{2 \cdot F \cdot x_{H_2}^a \cdot p_B^a}}{\frac{1+j_{H_2} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \cdot (\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,H_2O}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,H_2O}})}{2 \cdot F \cdot x_{H_2O}^a \cdot p_B^a}} \right] \quad (5.331)$$

Diffusionsüberspannung Anode CO:

$$\Delta U_{Diff,An,CO} = -\frac{R \cdot T_{F,SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{\frac{1-j_{CO} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \cdot (\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,CO}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,CO}})}{2 \cdot F \cdot x_{CO}^a \cdot p_B^a}}{\frac{1+j_{CO} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \cdot (\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,CO_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,CO_2}})}{2 \cdot F \cdot x_{CO_2}^a \cdot p_B^a}} \right] \quad (5.332)$$

Diffusionsüberspannung Kathode O_2 :

$$\Delta U_{Diff,Ka} = -\frac{R \cdot T_{F,SOFC}}{4 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{\frac{1}{x_{O_2}^a} - (\frac{1}{x_{O_2}^a} - 1) \cdot \exp((j_{H_2} + j_{CO}) \cdot R \cdot T_{F,SOFC} (\frac{\delta_{Ka}}{D_{eff1,O_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,O_2}}))}{4 \cdot F \cdot p_L^a} \right] \quad (5.333)$$

Die Bestimmung der Aktivierungsüberspannungen erfolgt unter Verwendung der Butler-Volmer-Gleichung wobei die Gaskonzentrationen an der Dreiphasengrenzschicht verwendet werden [Net05a], [Fis08], [Leo10],

[Sch03a], [HVH07]. Gaskonzentrationen an Dreiphasengrenzschicht Anode/Elektrolyt :

$$x_{H_2,B}^* = x_{H_2,B}^a - \frac{j_{H_2} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \left(\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,H_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,H_2}} \right)}{2 \cdot F \cdot p_B^a} \quad (5.334)$$

$$x_{H_2O,B}^* = x_{H_2O,B}^a + \frac{j_{H_2} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \left(\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,H_2O}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,H_2O}} \right)}{2 \cdot F \cdot p_B^a} \quad (5.335)$$

$$x_{CO,B}^* = x_{CO,B}^a - \frac{j_{CO} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \left(\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,CO}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,CO}} \right)}{2 \cdot F \cdot p_B^a} \quad (5.336)$$

$$x_{CO_2,B}^* = x_{CO_2,B}^a + \frac{j_{CO} \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \left(\frac{\delta_{An}}{D_{eff1,CO_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,CO_2}} \right)}{2 \cdot F \cdot p_B^a} \quad (5.337)$$

Gaskonzentrationen an Dreiphasengrenzschicht Kathode/Elektrolyt:

$$x_{O_2,L}^* = 1 - \frac{(1 - x_{O_2,L}^a) \cdot \exp((j_{H_2} + j_{CO}) \cdot R \cdot T_{F,SOFC} \cdot \left(\frac{\delta_{Ka}}{D_{eff1,O_2}} + \frac{0,5 \cdot h_K}{D_{eff2,O_2}} \right))}{4 \cdot F \cdot p_L^a} \quad (5.338)$$

$$(5.339)$$

Austauschstromdichten:

$$j_{0,H_2} = \gamma_{H_2} \cdot \left(\frac{p_{H_2}^a}{p_0} \right)^{m_{H_2}} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}^a}{p_0} \right)^{n_{H_2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Akt,An,H_2}}{R \cdot T_{F,SOFC}}\right) \quad (5.340)$$

$$j_{0,CO} = \gamma_{CO} \cdot \left(\frac{p_{CO}^a}{p_0} \right)^{m_{CO}} \cdot \left(\frac{p_{CO_2}^a}{p_0} \right)^{n_{CO}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Akt,An,CO}}{R \cdot T_{F,SOFC}}\right) \quad (5.341)$$

$$j_{0,O_2} = \gamma_{O_2} \cdot \left(\frac{p_{O_2}^a}{p_0} \right)^{m_{O_2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Akt,Ka}}{R \cdot T_{F,SOFC}}\right) \quad (5.342)$$

Allgemeine Form der Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_{0,el} \cdot \left[\exp\left(\alpha_{el} \cdot \frac{n_e \cdot F \cdot \Delta U_{Akt,el}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-(1 - \alpha_{el}) \cdot \frac{n_e \cdot F \cdot \Delta U_{Akt,el}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (5.343)$$

$$(5.344)$$

Aktivierungsüberspannungen für den Sonderfall $\alpha_{el} = 0,5$ [Fis08]:

$$\Delta U_{Akt,An,H_2} = \frac{2 \cdot R \cdot T_{F,SOFC}}{n \cdot F} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j_{H_2}}{2 \cdot j_{0,H_2}} \right) \quad (5.345)$$

$$\Delta U_{Akt,An,CO} = \frac{2 \cdot R \cdot T_{F,SOFC}}{n \cdot F} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j_{H_2}}{2 \cdot j_{0,CO}} \right) \quad (5.346)$$

$$\Delta U_{Akt,Ka} = \frac{2 \cdot R \cdot T_{F,SOFC}}{2 \cdot n \cdot F} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j_{H_2} + j_{CO}}{2 \cdot j_{0,O_2}} \right) \quad (5.347)$$

5.2.6.1 Anodenoxidation

Bei hohen Brenngasumsatzraten und damit geringen Brenngaskonzentrationen im Anodengas am Anodenaustritt kann es in der Anodenschicht zur Nickeloxidation kommen. Dieser Degradationsmechanismus führt zur Verringerung der katalytischen Aktivität des Nickels, zur Unterbrechung der Leitungspfade der Nickel-Partikel und damit zur Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Anode und zur Verringerung der Dreiphasen-Grenzschicht. Nickeloxidation ist nur sehr begrenzt reversibel und verringert somit nachhaltig die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Zelle. Einflussparameter sind die Temperatur, die Partialdrücke der relevanten, an den elektrochemischen Reaktionen beteiligten Stoffe sowie die Stromdichte und die resultierenden (Über-)spannungen. Um eine verstärkte Nickeloxidation sicher zu vermeiden wird die Brenngasumsetzung

5.3 Wärmeübertragung

in der Praxis auf ca. 85% begrenzt. Durch Ungleichverteilung der Brenngase können lokal allerdings auch höhere Brenngasumsetzungsraten auftreten. Die Nickeloxidation in der Anode kann über zwei Mechanismen erfolgen [Net07], [Ste09]:

1. Überschreiten des kritischen Sauerstoffpartialdrucks in der Anode
2. Das Anodenpotential (Oxidation von Wasserstoff) erreicht das Nickelpotential (Oxidation von Nickel)

Die im Folgenden aufgeführten Zusammenhänge ermöglichen die Überprüfung auf Nickeloxidation bei gegebenen Betriebszuständen ohne Rückkopplung auf berücksichtigte elektrochemische Reaktionen und Bilanzierung.

Die Bestimmung des kritischen Sauerstoffpartialdrucks erfolgt über die Sauerstoff-Aktivität (effektive Konzentration, welche Nichtidealitäten von Stoffen in Gemischen berücksichtigt) im chemischen Gleichgewicht für die Reaktion $Ni + \frac{1}{2} \cdot O_2 \leftrightarrow NiO$:

$$p_{O_2, Ni-NiO} = a_{O_2, Ni-NiO} \cdot p_0 \quad (5.348)$$

Sauerstoff-Aktivität für die Reaktion $Ni + \frac{1}{2} \cdot O_2 \leftrightarrow NiO$ [Net07]:

$$\log(a_{O_2, Ni-NiO}) = 8,96 - \frac{24.430K}{T} \quad (5.349)$$

Sauerstoff-Aktivität für die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} \cdot O_2 \leftrightarrow H_2O$ [Net07]:

$$\log(a_{O_2, H_2-H_2O}) = 2 \cdot \log\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) - \frac{26.000K}{T} + 5,94 \quad (5.350)$$

Bedingung für die bevorzugte Entstehung von NiO aufgrund der Überschreitung des kritischen Sauerstoffpartialdrucks in der Anode:

$$a_{O_2, Ni-NiO} < a_{O_2, H_2-H_2O} \quad (5.351)$$

Die Bildung von Nickeloxid tritt demnach bei einer Temperatur von beispielsweise $1000^\circ C$ auf, wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Anode den Wert von $5,9 \cdot 10^{-11} bar$ überschreitet [Net07].

Die Bestimmung der Anodenpotentiale erfolgt nach [Net07] und [Ste09]:
Potential Nickeloxidation Anode:

$$U_{An, NiO} = \frac{R \cdot T_{F, SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln(\sqrt{a_{O_2, Ni-NiO}}) \quad (5.352)$$

Potential Wasserstoffoxidation Anode:

$$U_{An, H_2} = \frac{R \cdot T_{F, SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln(\sqrt{a_{O_2, H_2-H_2O}}) + \Delta U_{Akt, An, H_2} + \Delta U_{Diff, An, H_2} + \Delta U_{\Omega, An} \quad (5.353)$$

Bedingung für die bevorzugte Entstehung von NiO aufgrund des Anodenpotentials:

$$U_{An, NiO} < U_{An, H_2} \quad (5.354)$$

5.3 Wärmeübertragung

Die Beschreibung einer detaillierten Berechnung des Wärmeübergangs erfolgt in Kapitel 5.6 anhand eines Plattenwärmeübertragers. Im Folgenden wird eine vereinfachte Berechnung, ohne Berücksichtigung der Geometrie, unter Verwendung des kA -Wertes vorgestellt.

5.3.1 Gegenstrom-Wärmeübertrager mit Kondensat-Abführung

Bei dem in Abbildung skizzierten Wärmeübertrager wird zwischen zwei im Gegenstrom strömenden Fluiden aufgrund der bestehenden Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Fluid Wärme übertragen. Durch die Wärmeübertragung kommt es in Abhängigkeit des die Wärmeübertragung charakterisierenden kA -Wertes und der Höhe der Temperaturdifferenz, welche durch die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz beschrieben wird, zur Abkühlung des heißen und zur Aufheizung des kalten Fluides. Enthält das abkühlende, heiße Fluid kondensierbare Bestandteile, deren Taupunkt bei der Abkühlung unterschritten wird, kommt es zur Kondensation. Die dabei anfallende Kondensationswärme muss neben der latenten Wärme an das kalte Fluid übertragen werden. Der ggf. anfallende Kondensatmassenstrom wird getrennt aus der Komponente abgeführt.

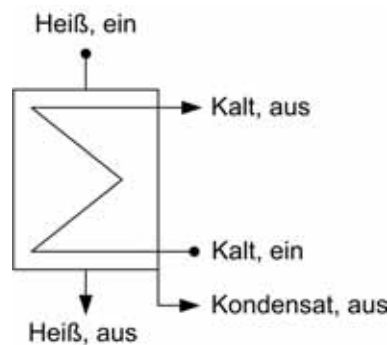


ABBILDUNG 5.18: Prinzipskizze Gegenstrom-Wärmeübertrager mit Kondensat-Abführung

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- ideales Gasverhalten ergänzend um Kondensation/Kondensat
- Geometrie nicht berücksichtigt
- Druckverlust wird pauschal festgelegt
- keine detaillierte/geometrieabhängige Modellierung des Wärmeübergangs
- keine Verlustwärme an die Umgebung

	Parameter	Bedeutung
Komponenten-spezifisch	\dot{Q}	übertragener Wärmestrom
	$k \cdot A$	kA -Wert Wärmeübertrager
	$\Delta\vartheta_{\log}$	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
	Δp_h	Druckverlust heißes Medium
	Δp_k	Druckverlust kaltes Medium
	ΔT_{max}	obere Grädigkeit des Wärmeübertragers
	ΔT_{min}	untere Grädigkeit des Wärmeübertragers
	ϵ	Effektivität des Wärmeübertragers

TABELLE 5.9: Komponenten-spezifische Parameter der Komponente Gegenstrom-Wärmeübertrager mit Kondensat-Abführung

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_h^e	Massenstrom heißes Medium Eintritt
	T_h^e	Temperatur heißes Medium Eintritt
	p_h^e	Druck heißes Medium Eintritt
	h_h^e	Spezifische Enthalpie heißes Medium Eintritt
	\dot{m}_k^e	Massenstrom kaltes Medium Eintritt
	T_k^e	Temperatur kaltes Medium Eintritt
	p_k^e	Druck kaltes Medium Eintritt
	h_k^e	Spezifische Enthalpie kaltes Medium Eintritt
Austrittswerte	\dot{m}_h^a	Massenstrom heißes Medium Austritt
	T_h^a	Temperatur heißes Medium Austritt
	p_h^a	Druck heißes Medium Austritt
	h_h^a	Spezifische Enthalpie heißes Medium Austritt
	\dot{m}_k^a	Massenstrom kaltes Medium Austritt
	T_k^a	Temperatur kaltes Medium Austritt
	p_k^a	Druck kaltes Medium Austritt
	h_k^a	Spezifische Enthalpie kaltes Medium Austritt
	\dot{m}_{Kond}	Massenstrom Kondensat
	T_{Kond}	Temperatur Kondensat
	p_{Kond}	Druck Kondensat
	h_{Kond}	Spezifische Enthalpie Kondensat

TABELLE 5.10: Ein- und Austrittsparameter der Komponente Gegenstrom-Wärmeübertrager mit Kondensat-Abführung

Die mathematische Beschreibung des Gegenstrom-Wärmeübertragers mit Kondensat-Abführung erfolgt unter Verwendung folgender Gleichungen (findet keine Kondensation statt, werden die Parameter des Kondensataustritts zu Null gesetzt) [Wag93], [BS04], [MN07]:

Massenbilanzen:

$$\dot{m}_k^e = \dot{m}_k^a \quad (5.355)$$

$$\dot{m}_h^e = \dot{m}_h^a + \dot{m}_{Kond} \quad (5.356)$$

Energiebilanzen:

$$\dot{Q} = \dot{m}_k^a \cdot h_k^a - \dot{m}_k^e \cdot h_k^e \quad (5.357)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_h^e \cdot h_h^e - \dot{m}_h^a \cdot h_h^a + \dot{m}_{Kond} \cdot (\Delta h_{Kond} - h_{Kond}) \quad (5.358)$$

Temperatur und Druck des Kondensats entsprechen Austrittstemperatur und -druck des abgekühlten Mediums:

$$T_{Kond} = T_h^a \quad (5.359)$$

$$p_{Kond} = p_h^a \quad (5.360)$$

Wärmeübertragung im Gegenstrom:

$$\Delta\vartheta_{\log} = \frac{\Delta T_{\max} - \Delta T_{\min}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta T_{\min}}\right)} \quad (5.361)$$

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta\vartheta_{\log} \quad (5.362)$$

Effektivität:

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} \quad (5.363)$$

Bedingung für Wasser-Kondensation aus abkühlendem heißem Gas:

$$p_{H_2O,gf}^e \stackrel{!}{>} p_s(T_{H_2O}^a) \quad (5.364)$$

Sättigungsdampfdruck:

$$p_s = f(T_h^a) \quad (5.365)$$

Rest-Wasserdampfgehalt (in Molenanteilen) im austretenden, heißen Medium:

$$x_{h,H_2O}^a = \frac{p_s}{p_{h,H_2O}^a} \quad (5.366)$$

Druckverlustbeziehung (anstelle Impulsbilanz):

$$p_h^a = p_h^e - \Delta p_h \quad (5.367)$$

$$p_k^a = p_k^e - \Delta p_k \quad (5.368)$$

5.3.2 Wirbelschichttrockner

Die Bestimmung der für die Trocknung fester Brennstoffe in Abhängigkeit vom Trocknungsgrad notwendigen thermischen Energie erfolgt mittels eines vereinfachten Null-dimensionalen Modells eines Wirbelschichttrockners. Neben einem feuchten, festen Brennstoff wie Braunkohle wird dem Trockner ein Fluidisierungsgas zugeführt. Mit diesem Gas verlässt das verdampfte Wasser sowie der getrocknete Brennstoff die Wirbelschicht, wobei die Brennstoffpartikel in einem nachgeschalteten Zyklon abgeschieden werden. Die für die Verdampfung des Wassers benötigte Wärme wird zusätzlich zu der im Fluidisierungsgas enthaltenen Wärme durch einen in die Wirbelschicht integrierten Wärmeübertrager bereitgestellt. Im Modell wird dies durch einen zugeführten Wärmestrom berücksichtigt. Bei der Trocknung von Kohle stellt sich im hygroscopischen Bereich bei konstantem Druck ein Gleichgewicht zwischen der Temperatur des Dampfes und dem Restwassergehalt ein. Diese hygroscopische Eigenschaft bewirkt auch, dass z.B. Braunkohle je nach Art nur bis zu einem Wassergehalt von 5,5 – 11,5 Ma. – % getrocknet werden kann [KMB08]. Eine weitere Kohlearten-spezifische Eigenschaft stellt die unterschiedlich starke Bindung des Wassers durch Oberflächen-, Kapillar-, bzw. Dipolkräfte dar. Diese spezifische Bindungsenergie des Kohlewassers bewirkt eine Erhöhung der Verdampfungsenthalpie um bis 1 MJ/kg [Bus06].

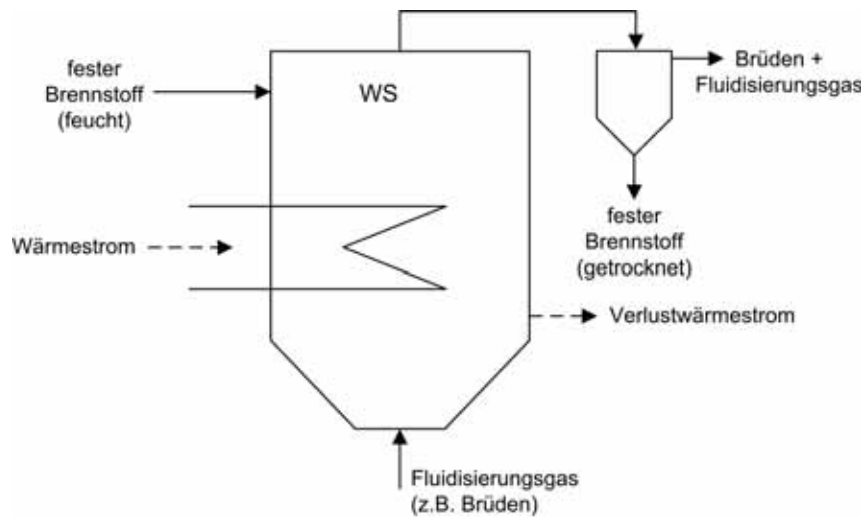


ABBILDUNG 5.19: Schematischer Aufbau eines Wirbelschichttrockners (eigene Darstellung unter Verwendung von [LBFG⁺91])

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- ideales Gasverhalten
- Geometrie nicht berücksichtigt
- Druckverlust wird pauschal festgelegt
- keine detaillierte/geometrieabhängige Modellierung des Wärme- und Stoffaustauschs innerhalb des Reaktors
- pauschale Berücksichtigung der Desorptionswärme des Wassers im Brennstoff
- pauschale Festlegung des Verlustwärmestroms an die Umgebung

Die mathematische Beschreibung des Wirbelschichttrockners erfolgt unter Verwendung folgender Gleichungen [Bus06], [KMB08], [LBFG⁺91]:

Massenbilanzen:

$$\dot{m}_{Kohle}^a = \dot{m}_{Kohle}^e - \dot{m}_{H_2O} \quad (5.369)$$

$$\dot{m}_G^a = \dot{m}_G^e + \dot{m}_{H_2O} \quad (5.370)$$

Energiebilanz:

$$\begin{aligned} & \dot{H}_{Kohle,waf}^e + \dot{H}_{Asche}^e + \dot{H}_{Kohle,H_2O}^e + \dot{H}_G^e + \dot{Q} \\ &= \dot{H}_{Kohle,waf}^a + \dot{H}_{Asche}^a + \dot{H}_{Kohle,H_2O}^a + \dot{H}_{Ga}^a + \dot{H}_{H_2O}^a + \dot{Q}_V \end{aligned} \quad (5.371)$$

mit

$$\dot{H}_{H_2O} = (\dot{m}_{H_2O,Kohle}^e - \dot{m}_{H_2O,Kohle}^a) \cdot (h_{H_2O}^a + \Delta h_{Desorption}) \quad (5.372)$$

$$T_{Kohle}^a = T_G^a - \Delta T_{G/Kohle} \quad (5.373)$$

In der Energiebilanz wird berücksichtigt, dass das in der Kohle verbleibende Wasser auch bei Temperaturen über der Siedetemperatur aufgrund der Bindungskräfte im flüssigen Zustand vorliegt.

Kohle-Trocknungsgrad:

$$\eta_{TG} = 1 - \frac{\dot{m}_{H_2O,Kohle}^a}{\dot{m}_{H_2O,Kohle}^e} \cdot \chi_{H_2O,B,t} = \frac{\dot{m}_{H_2O,Kohle}^a}{\dot{m}_{Kohle}^a} \quad (5.374)$$

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	$\dot{m}_{B,f}$	Massenstrom feuchter Brennstoff
	$T_{B,f}$	Temperatur feuchter Brennstoff
	$p_{B,f}$	Druck feuchter Brennstoff
	$h_{B,f}$	Spezifische Enthalpie feuchter Brennstoff
	\dot{m}_{Fl}	Fluidisierungsmassenstrom
	T_{Fl}	Temperatur Fluidisierungsmassenstrom
	p_{Fl}	Druck Fluidisierungsmassenstrom
	h_{Fl}	Spezifische Enthalpie Fluidisierungsmassenstrom
Austrittswerte	\dot{Q}	Trocknungswärmestrom
	$\dot{m}_{B,t}$	Massenstrom getrockneter Brennstoff
	$T_{B,t}$	Temperatur getrockneter Brennstoff
	$p_{B,t}$	Druck getrockneter Brennstoff
	$h_{B,t}$	Spezifische Enthalpie getrockneter Brennstoff
	\dot{m}_{Br}	Massenstrom Brüden
	T_{Br}	Temperatur Brüden
	p_{Br}	Druck Brüden
Komponenten-spezifisch	h_{Br}	Spezifische Enthalpie Brüden
	\dot{Q}_V	Verlustwärmestrom Oberfläche
	η_{TG}	Trocknungsgrad
	Δp	Druckverlust
	$\chi_{H_2O,B,t}$	Wassermassenanteil getrockneter Brennstoff
	$\Delta T_{B,t/Br}$	Temperaturdifferenz trockener Brennstoff / Brüden
	$\Delta h_{Desorption}$	spezifische Desorptionswärme (Bindungsenergie)

TABELLE 5.11: Parameter der Komponente Wirbelschichttrockner

Druckverlustbeziehung (anstelle Impulsbilanz):

$$p_{Gas,aus} = p_{Gas,sein} - \Delta p_{Gas} \quad (5.375)$$

5.3.3 Thermische Isolierung

Das mathematische Modell zur Beschreibung der thermischen Isolierung des heißen Systemmoduls (Hotbox) ermöglicht eine quantitative Bestimmung der thermischen Verluste an die Umgebung. Dabei werden die geometrische Form der Isolierung, die Isolierungsstärke sowie das Isolierungsmaterial berücksichtigt. Um die Verluste zu minimieren kommen bei Hochtemperaturisolierung mikroporöse Materialien wie Porextherm WDS und Microtherm Super A/G mit sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten zum Einsatz [Spi01], [Spi04]. Der geometrieabhängige Wärmestrom durch Wärmeleitung durch die Isolationsschicht wird mittels dimensionsloser Formfaktoren für die entsprechenden Bauformen bestimmt. Aufgrund der sehr guten Wärmeübertragung durch Wärmeleitung (metallische Systemkomponenten liegen direkt an Isolierung an) oder Wärmestrahlung (Spalt zwischen Systemkomponenten und Isolierung) bedingt durch die hohen Temperaturen im inneren der Hotbox, kann der Wärmeübertragungskoeffizient entweder vernachlässigt werden oder nach [Hol05] mit ca. $100 \text{ W} / \text{m}^2 \text{ K}$ abgeschätzt werden. Die Wärmeübertragung von der Oberfläche der Isolierung an die Umgebung erfolgt durch Konvektion und Wärmestrahlung. Bei der Entwicklung des mathematischen Modells wurde auf folgende Quellen zurückgegriffen: [CG94], [Spi01], [Bae02], [Pet03], [Spi04], [Hol05], [Wag08], [Kat11].

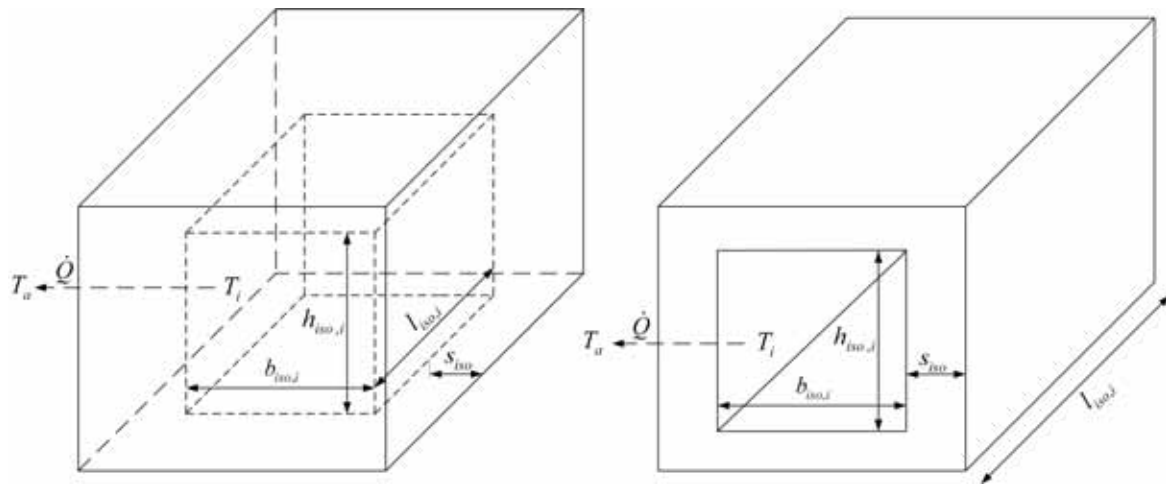


ABBILDUNG 5.20: Skizze Geometrien Isolierung (Würfel und Kanal)

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- ideales Gasverhalten
- Geometrie wird mittels Formfaktoren abgebildet
- Wärmeübergangswiderstand auf der Innenseite wird vernachlässigt bzw. kann bei Bedarf fest vorgegeben werden
- einheitliche mittlere Temperaturen innerhalb und außerhalb der Isolierung

	Parameter	Bedeutung
Komponenten-spezifisch	\dot{Q}	Wärmestrom durch die Isolierung
	\dot{Q}_{WL}	Wärmestrom durch Wärmeleitung durch die Isolierung
	\dot{Q}_i	Wärmestrom vom isolierten Volumen an die Isolierung
	\dot{Q}_a	Wärmestrom von der Isolierung an die Umgebung
	T_i	Temperatur innerhalb der Isolierung
	T_a	Temperatur außerhalb der Isolierung
	$T_{o,i}$	Temperatur auf der Innenoberfläche der Isolierung
	$T_{o,a}$	Temperatur Außenoberfläche der Isolierung
	k_{Iso}	Wärmedurchgangskoeffizient der Isolierung
	α_i	Wärmeübergangskoeffizient Innenseite
	α_a	Wärmeübergangskoeffizient Außenseite
	A_i	Innenfläche Isolierung
	A_a	Außenfläche Isolierung
	s_{iso}	Dicke der Isolierungsschicht
	S_L	Formfaktor Wärmeleitung
	$\lambda_{L,Iso}$	Wärmeleitfähigkeit der Isolierung

TABELLE 5.12: Parameter der Komponente Isolierung

Energiebilanz [Wag08]:

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_i \quad (5.376)$$

$$\dot{Q}_a = \alpha_a \cdot A_a \cdot (T_{o,a} - T_a) \quad (5.377)$$

$$\alpha_a = \alpha_{a,Str} + \alpha_{a,Konv} \quad (5.378)$$

$$\dot{Q}_a = k_a \cdot A_a \cdot (T_i - T_a) \quad (5.379)$$

$$\dot{Q}_i = \alpha_i \cdot A_i \cdot (T_i - T_{o,i}) \quad (5.380)$$

Wärmedurchgangskoeffizient:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} + \frac{s_{Iso}}{\lambda_{L,m} \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A_a} \quad (5.381)$$

$$(5.382)$$

Temperaturdifferenz innerhalb der Isolierung zur Umgebung:

$$\Delta T_{i/a} = T_i - T_a \quad (5.383)$$

Wärmeübergang durch Strahlung Isolierungsfläche an Umgebung [Wag08]:

$$\alpha_{a,Str} = \varepsilon \cdot c_s \cdot \frac{(T_{o,a})^4 - (T_a)^4}{\Delta T} \quad (5.384)$$

$$c_s = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (5.385)$$

$$\varepsilon = 0,94 \text{ für nichtmetallische Oberflächen (z.B. Lacke)} \quad (5.386)$$

Wärmeübergang durch Konvektion Isolierungsfläche an Umgebung, innerhalb geschlossener Räume [Wag08]:

$$\alpha_{a,Konv} = 1,32 \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta T}{h}} \quad \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \quad (5.387)$$

$$\text{für } h^3 \cdot \Delta T \leq 10(m^3 \cdot K) \quad (5.388)$$

$$\alpha_{a,Konv} = 1,74 \cdot \sqrt[3]{\Delta T} \quad (5.389)$$

$$\text{für } h^3 \cdot \Delta T > 10(m^3 \cdot K) \quad (5.390)$$

Wärmeleitung durch die Isolierung (allgemein):

$$\dot{Q}_{WL} = \dot{Q}_a = \dot{Q}_i = \frac{\lambda(T_m) \cdot A}{s_{iso}} \cdot (T_{o,i} - T_{o,a}) \quad (5.391)$$

$$T_m = \frac{T_{o,i} + T_{o,a}}{2} \quad (5.392)$$

Wärmeleitung durch die Isolierung (Würfel) [Hol05]:

$$\dot{Q} = \lambda_L(T_m) \cdot S_{L,Wuerfel} \cdot (T_{o,i} - T_{o,a}) \quad (5.393)$$

$$S_L: \text{Formfaktor [m]} \quad (5.394)$$

$$S_{L,Wuerfel} = \frac{6 \cdot (\sqrt[3]{V_i})^2}{s_{iso}} + 8 \cdot 0,15 \cdot s_{iso} + 12 \cdot 0,54 \cdot \sqrt[3]{V_i} \quad (5.395)$$

$$A_a = 6 \cdot (\sqrt[3]{V_i} + s_{iso})^2 \quad (5.396)$$

Wärmeleitung durch die Isolierung (rechteckiger Kanal):

5.4 Strömungsmaschinen

Formfaktor (dimensionslos) S_{Kanal} [CG94]:

$$\dot{Q} = \lambda_{L,m} \cdot S_{L,Kanal} \cdot l_{Kanal} \cdot (T_{o,i} - T_{o,a}) \quad (5.397)$$

$$\text{für } \frac{b_{Iso,i} + 2 \cdot s_{Iso}}{b_{Iso,i}} > 1,4 \quad (5.398)$$

$$S_{L,Kanal} = \frac{2 \cdot \pi}{0,93 \cdot \ln\left(\frac{a}{b}\right) - 0,0502} \quad (5.399)$$

$$\text{für } \frac{b_{Iso,i} + 2 \cdot s_{Iso}}{b_{Iso,i}} < 1,4 \quad (5.400)$$

$$S_{L,Kanal} = \frac{2 \cdot \pi}{0,785 \cdot \ln\left(\frac{a}{b}\right)} \quad (5.401)$$

Mittlere Wärmeleitfähigkeit der Isolierung (vereinfacht)[Bae02]:

$$\lambda_{L,m} = \frac{1}{2}(\lambda(T_{o,i}) + \lambda(T_{o,a})) \quad (5.402)$$

5.4 Strömungsmaschinen

5.4.1 Verdichtung/Expansion

Unter Verwendung des in Abbildung 5.21 skizzierten Strömungsmaschinen-Modells kann die Verdichtung und Expansion von idealen und realen Fluiden simuliert werden. Im Fall einer Druckerhöhung muss Leistung zugeführt werden, um das Fluid vom Druckniveau des Saugstutzens auf das höhere Druckniveau am Druckstutzen zu verdichten. Bei einer Expansion des Fluides kann die Strömungsmaschine hingegen Leistung abgeben. Das den Strömungsmaschinen, wie Verdichtern, Gebläsen, Pumpen, Expandern, Gas- oder Dampfturbinen, zugeführte Fluid nimmt somit entweder Energie als Wellenarbeit auf oder gibt sie ab, wobei sich Druck und Temperatur des Fluides ändern. Die Abweichung vom idealen, reversiblen und damit isentropen Expansions- und Kompressionsprozess wird mit Hilfe des Strömungsmaschinen-spezifischen isentropen Wirkungsgrades quantifiziert [Bae02].

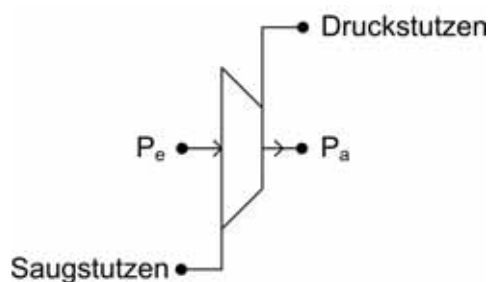


ABBILDUNG 5.21: Strömungsmaschine zur Verdichtung/Expansion

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- Geometrie und Bauform nicht berücksichtigt
- Beschreibung des Betriebsverhaltens durch feste Wirkungsgrade
- thermische Verluste an die Umgebung vernachlässigt (adiabat)

	Variable	Bedeutung
Eintritt	\dot{m}^e	Massenstrom
	T^e	Temperatur
	p^e	Druck
	h^e	Spezifische Enthalpie
	\dot{P}^e	eintretende Leistung
Austritt	\dot{m}^a	Massenstrom
	T^a	Temperatur
	p^a	Druck
	h^a	Spezifische Enthalpie
	\dot{P}^a	austretende Leistung
Komponenten-spezifisch	η_{isen}	isentropen Wirkungsgrad
	η_{mech}	mechanischer Wirkungsgrad
	Δp	Druckänderung
	π	Druckverhältnis

TABELLE 5.13: Variablen der Komponente Strömungsmaschine

Die mathematische Beschreibung der Strömungsmaschinen erfolgt unter Verwendung folgender Gleichungen [Win02], [Bae02], [Cer04]:

Massenbilanz:

$$\dot{m}^a = \dot{m}^e \quad (5.403)$$

Energiebilanz:

$$\dot{P}^e = \dot{P}^a + \dot{m}^{aus} \cdot h(T^a, p^a) - \dot{m}^e \cdot h(T^e, p^e) \cdot \frac{1}{\eta_{mech}} \quad (5.404)$$

Isentropenwirkungsgrad:

$$\eta_{isen} = \frac{h_{isen}^a - h^e}{h^a - h^e} \quad (5.405)$$

Druckverhältnis:

$$\Pi = \frac{p_{druck}}{p_{saug}} \quad (5.406)$$

Druckänderung:

$$\Delta p = p_{druck} - p_{saug} \quad (5.407)$$

Verdichter-Austrittstemperatur für Berechnung mit idealen Gasen:

$$T^a = T^e \cdot \left(1 + \frac{1}{\eta_{isen}} \cdot \left(\left(\frac{p^a}{p^e}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1\right)\right) \quad (5.408)$$

Turbinen-Austrittstemperatur für Berechnung mit idealen Gasen:

$$T^a = T^e \cdot \left(1 - \eta_{isen} \cdot \left(1 - \left(\frac{p^a}{p^e}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)\right) \quad (5.409)$$

5.4 Strömungsmaschinen

Isentropenexponent für ideale Stoffe:

$$\kappa = \frac{1}{1 - \frac{R}{c_{p,m}}} \quad (5.410)$$

Die Expansion eines Fluides ohne Abführung mechanischer Leistung kann unter Verwendung einer Drossel abgebildet werden. Bei der Drosselung handelt es sich um eine adiabat-isenthalpe Zustandsänderung.

Isenthalpe Zustandsänderung:

$$h^a(T^a, p^a) = h^e(T^e, p^e) \quad (5.411)$$

Austrittstemperatur:

$$T^a = T(h^a, p^a) \quad (5.412)$$

Austrittstemperaturberechnung mit dem Joule-Thompson-Koeffizienten:

$$T^a = T^e - \mu_{JT} \cdot (p^e - p^a) \quad (5.413)$$

5.4.2 Injektor

Die Modellierung des Injektors erfolgt aufbauend auf dem in Abbildung 5.22 skizzierten Ansatzes, wonach der Treibstrom auf das Injektoraustrittsdruckniveau entspannt wird und die dabei generierte fluidische Leistung zur Verdichtung des Saugstroms auf Injektoraustrittsdruckniveau genutzt wird. Treib- und Saugmassenstrom verlassen demnach als Gasmischung den Injektor. Sowohl die Entspannung als auch die Verdichtung sind verlustbehaftet, wobei sich deren Güte durch isentrope Wirkungsgrade quantifizieren lässt. Aus diesen kann nach [Tis09] in Verbindung mit dem Verhältnis zwischen Treib- und Saugmassenstrom die Injektoreffizienz η_{Inj} abgeleitet werden. Sind die thermodynamischen Eintrittszustände sowie die Injektoreffizienz durch Messungen bekannt, kann beispielsweise bei gegebenem Treibmassenstrom der Saugmassenstrom berechnet werden.

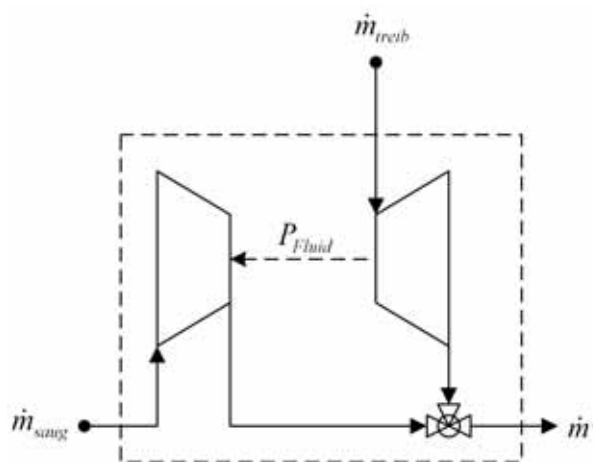


ABBILDUNG 5.22: Skizze Modell Injektor

Modellannahmen:

- stationäres Modell
- ideales Gasverhalten
- Geometrie nicht berücksichtigt
- Druckverlust vernachlässigt
- alle ein- und austretenden Stoffe liegen gasförmig vor
- Beschreibung der Leistungsfähigkeit über Effizienzansatz nach [Tis09]

	Parameter	Bedeutung
Eintrittswerte	\dot{m}_{treib}	Treibmassenstrom
	T_{treib}	Temperatur Treibmassenstrom
	p_{treib}	Druck Treibmassenstrom
	h_{treib}	Spezifische Enthalpie Treibmassenstrom
	\dot{m}_{saug}	Saugmassenstrom
	T_{saug}	Temperatur Saugmassenstrom
	p_{saug}	Druck Saugmassenstrom
Austrittswerte	h_{saug}	Spezifische Enthalpie Saugmassenstrom
	\dot{m}^a	Austrittsmassenstrom
	T^a	Temperatur Austrittsmassenstrom
	p^a	Druck Austrittsmassenstrom
Komponenten-spezifisch	h^a	Spezifische Enthalpie Austrittsmassenstrom
	P_{Fluid}	fluidische Leistung
	Π	Druckverhältnis
	Δp	Druckerhöhung
	Ψ	Massenstromverhältnis
	η_{Inj}	Injektoreffizienz

TABELLE 5.14: Parameter der Komponente Injektor

Die mathematische Beschreibung des Injektors erfolgt unter Verwendung folgender Gleichungen [FBM06], [Fin05], [Tis09]:

Massenbilanz:

$$\dot{m}_{treib} + \dot{m}_{saug} = \dot{m}^a \quad (5.414)$$

Energiebilanz:

$$\dot{m}_{treib} \cdot h_{treib} + \dot{m}_{saug} \cdot h_{saug} = \dot{m}^a \cdot h^a \quad (5.415)$$

Fluidische Leistung:

$$P_{Fluid} = \dot{m} \cdot \Delta h \quad (5.416)$$

Druckverhältnis:

$$\Pi = \frac{p^a}{p_{saug}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_{treib}}{p^a} \quad (5.417)$$

Druckerhöhung:

$$\Delta p = p^a - p_{saug} \quad (5.418)$$

Massenstromverhältnis:

$$\Psi = \frac{\dot{m}_{saug}}{\dot{m}_{treib}} = \frac{(h_{Exp}^e - h_{Exp}^a)}{(h_{Verd}^a - h_{Verd}^e)} \quad (5.419)$$

5.4 Strömungsmaschinen

Isentroper Wirkungsgrad der Expansion des Treibgases:

$$\eta_{isen,Exp} = \frac{(h_{Exp}^e - h_{Exp}^a)}{(h_{Exp}^e - h_{Exp}^{a,isen})} \quad (5.420)$$

Isentroper Wirkungsgrad der Verdichtung des angesaugten Gases:

$$\eta_{isen,Verd} = \frac{(h_{Verd}^{a,isen} - h_{Verd}^e)}{(h_{Verd}^a - h_{Verd}^e)} \quad (5.421)$$

Injektor-Effizienz nach [Tis09]:

$$\eta_{isen,Inj} = \eta_{isen,Exp} \cdot \eta_{isen,Verd} = \frac{\dot{m}_{saug}}{\dot{m}_{treib}} \cdot \frac{(h_{Verd}^{a,isen} - h_{Verd}^e)}{(h_{Exp}^e - h_{Exp}^{a,isen})} \quad (5.422)$$

6 Untersuchung und Bewertung von SOFC-Systemen

Um die in Kapitel 4 vorgestellten SOFC-Systeme sowie das entwickelte SOFC-Stack-Design auslegen, untersuchen und anschließend hinsichtlich Machbarkeit, Funktionalität und Potential bewerten zu können, müssen die in Kapitel 5 beschriebenen mathematischen Modelle der Systemkomponenten in eine geeignete Simulationsumgebung implementiert werden. Unter Simulation wird die programmtechnische Abbildung eines Prozesses, z.B. eines Kraftwerksprozesses, durch ein mathematisches Modell und dessen numerische oder analytische Lösung verstanden, um Informationen über den Prozess und dessen Verhalten zu erhalten [ELLW09], [Kra98]. Simulation kann auch als die Durchführung von Versuchen bzw. Experimenten am Modell, beispielsweise um Prozessempfindlichkeiten gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen zu ermitteln, bezeichnet werden. Dabei müssen entsprechende Rand- und Eingangsbedingungen formuliert und das aus der Modellierung resultierende Gleichungssystem gelöst werden [Hag04], [Sch95], [Teg05].

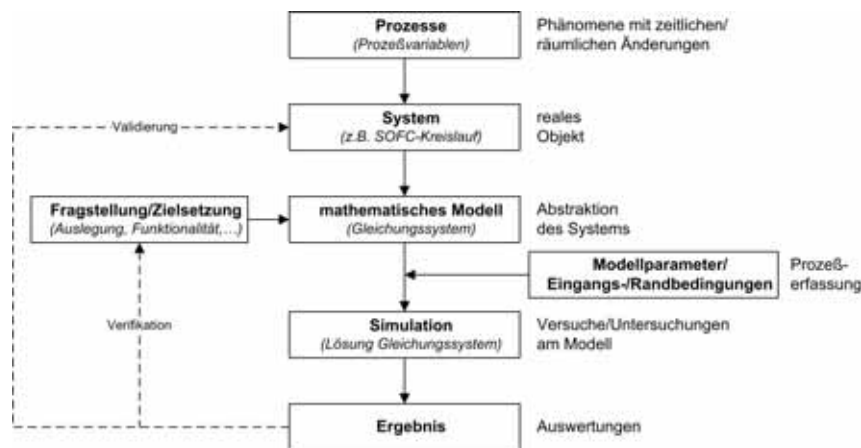


ABBILDUNG 6.1: Zusammenhang zwischen Prozess, System, Modell und Simulation (eigene Darstellung aufbauend auf [Zin08], [Hag04], [Kra98])

Abbildung 6.1 dient der Verdeutlichung des Vorgehens bzw. der Zusammenhänge bezüglich der simulationsgestützten Analyse realer Vorgänge beispielsweise zum Erlangen eines besseren Verständnisses von SOFC-Prozessen bzw. -Systemen. Ausgangspunkt ist dabei die Identifikation von Prozessen, welche die zu untersuchenden Vorgänge und Abläufe beschreiben. Prozesse sind Phänomene, die zeitlich-räumlichen Änderungen unterworfen sind, d.h. es existieren sich ändernde Prozessvariablen. Systeme stellen die Verbindung von mehreren Prozessvariablen zu einem geordneten Ganzen dar, welches eine klar definierte Abgrenzung einer realen Gegebenheit ergibt. Ein mathematisches Modell ist schließlich die formale Nachbildung der Abhängigkeiten der Prozessvariablen untereinander sowie von Ort und Zeit (vergl. Kapitel 5). Die Prozesserfassung dient der Identifizierung und Bestimmung relevanter, den Prozess beschreibender Modellparameter, wie Eingangs- und Randbedingungen. Die Simulation bildet dann die Nachahmung realer Prozesse in Bezug auf eine Fragestellung/Zielsetzung mittels Computern auf der Grundlage der erstellten mathematischen Modelle. Die Simulationsergebnisse können anschließend hinsichtlich der Fragestellung bzw. Zielsetzung ausgewertet und überprüft werden. Neben den Ergebnissen muss auch das verwendete Modell einer Überprüfung unterzogen werden (vergl. Kapitel 6.2). Dabei wird zwischen Verifikation, dem formalen Nachweis der Korrektheit des Modells in Bezug auf die Fragestellung, und Validierung, der Überprüfung der Gültigkeit des Modells beispielsweise durch Vergleich von Messungen am System und Ergebnissen einer Simulation, unterschieden [Kra98], [Zin08]. Die Gründe bzw. Motivation für die Anwendung der Simulation sind vielfältig [ELLW09], [Zin08], [Hag04], [Sch03a], [Kra98], [Bos92a], [Teg05], [Ric08], [Sch95]:

- Simulationsgestützte/-unterstützte Auslegung von Komponenten/Systemen
- Optimierung von Einzelkomponenten und Gesamtsystemen (z.B. Wirkungsgrad, Lebensdauer, Kosten)

6.1 Modell-Implementierung in ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm)

- Entwicklung und Test innovativer Ansätze/Verschaltungen
- Ermittlung des Betriebsverhaltens von Komponenten/Systemen
- Ermittlung/Eingrenzung kritischer Betriebszustände/Störfallanalysen
- Wirtschaftlichkeitsanalysen
- Überprüfung und Validierung von Messungen/Messwerten
- Einsparung von Mess- und Prüfstandsauwendungen
- Gefahrlose, kostengünstige Betriebserprobungen (z.B. Parametervariation)
- Untersuchung real noch nicht vorhandener Systeme (Planungs- und Entwicklungsstadium)
- Zeitkonstanten des Systems sind nicht vereinbar mit denen des Bearbeiters
- gezielte Unterdrückung oder Verstärkung von Störungen
- Verfügbarkeit aller physikalischen Größen an allen Stellen im System; bei räumlicher Diskretisierung auch innerhalb der Komponenten (nicht nur an Messpunkten)
- Untersuchung des Stoffverhaltens/der Stoffeigenschaften und deren Rückkopplungen auf den Betrieb
- Entwicklung und Test von Betriebsstrategien/Regelstrategien und Reglerauslegung

Simulationsziel bzw. Gegenstand der Simulationen in dieser Arbeit sind:

- Simulationsunterstützte (Vor-)Auslegung der Komponenten und verschiedener Systemverschaltungen
- Überprüfung der generellen Machbarkeit und Funktionalität des entwickelten Stack-Design/verschiedener Systemverschaltungen (thermische Integration, CO₂-Abscheidung, etc.)
- Ermittlung bzw. Überprüfung des angestrebten Potentials des Stack-Designs/der Systemverschaltungen für verschiedene Kohlenwasserstoffe (z.B. hoher elektrischer Systemwirkungsgrad)
- Ermittlung der Charakteristika des Stack-Designs/der kombinierten Kreisläufe (nur stationär)
- Optimierung der Komponentenauslegung, der Verschaltung der Kreisläufe für verschiedene Brennstoffe/Anwendungen sowie der Betriebsdaten

Grundlage für die folgenden stationären Systemsimulationen ist jeweils das Verfahrensbild, in dem alle Komponenten sowie deren Verschaltung aufgeführt sind.

6.1 Modell-Implementierung in ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm)

Die Simulation der SOFC-Systeme erfolgt durch die Implementierung der in Kapitel 5 vorgestellten mathematischen Modelle der System-Komponenten in die am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWT) der Technischen Universität Braunschweig entwickelten Kreislaufrisimulationssoftware ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm), welche die in Abbildung 6.2 dargestellten Anwendungsgebiete Auslegungs- bzw. Vollastrechnung, Teillastrechnung, Validierung von Messwerten sowie Dynamik und Regelung abdeckt [Wit06], [Hau08], [Zin08], [AHL⁺09], [ELLW09], [HSO⁺11]. ENBIPRO stellt dafür auf der Basis der relevanten Komponentengleichungen, wie Erhaltungssätze für Energie, Masse, Impuls, der Transportgleichungen für Wärme- und Stoffe sowie der Beziehungen für Stoffwerte zusammen mit den Verknüpfungsvariablen der Prozessstruktur für unterschiedliche Anwendungsfälle ein spezielles Gleichungssystem auf und löst dieses simultan (simultane/gleichungsbasierte Methode [BHMS97], [Sch95]). Die Aufstellung des Gleichungssystems erfolgt implizit, um je nach Anwendungsfall beliebige Größen festzulegen und andere berechnen zu lassen. Diese Auswahl muss Problem- und Modell-bezogen sinnvoll sein und die Anzahl der Gleichungen muss mit der Anzahl der Unbekannten übereinstimmen.

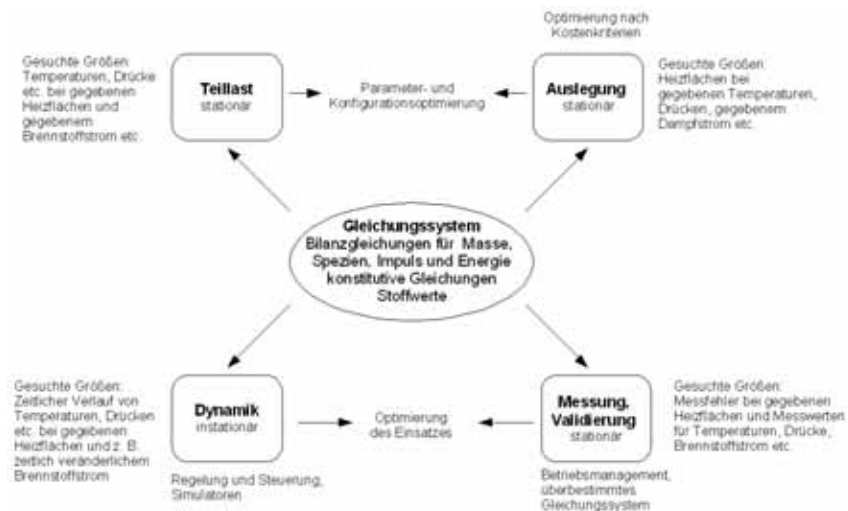


ABBILDUNG 6.2: Grundgedanke von ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm) [AHL⁺09], [ELLW09]

Ziel der stationären Auslegungs- bzw. Vollastrechnung ist, die Geometrie, z.B. die Größe der Heizflächen eines Wärmeübertragers, der Komponenten einer energietechnischen Anlage für gegebene Rand- bzw. Betriebsbedingungen wie Temperaturen und Massenströme zu berechnen. Bei der stationären Teillastrechnung ist die Vorgehensweise, wie in Abbildung 6.3 verdeutlicht, invers. Das Design und die detaillierte Geometrie der Komponenten sowie die Prozesseigenschaften können für verschiedene Betriebszustände ermittelt werden. Die Messwert-Validierung stellt ein Verfahren dar, mit dem aus einem Satz von Messwerten ein Satz von korrigierten Messwerten berechnet werden kann, der die Bilanz-, Transport- und Stoffwertgleichungen erfüllt. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein genaues mathematisches Modell und (teilweise) ungenaue Messwerte vorliegen. Mit dem Verfahren ist es möglich, Messfehler bzw. Ausfälle von Messgeräten zu erkennen, wenn der Messfehler außerhalb des Vertrauensbereichs ist. Für die Auslegung oder Analyse der Regelung sowie die Untersuchung des instationären Verhaltens einer energietechnischen Anlage ist eine dynamische Rechnung erforderlich.

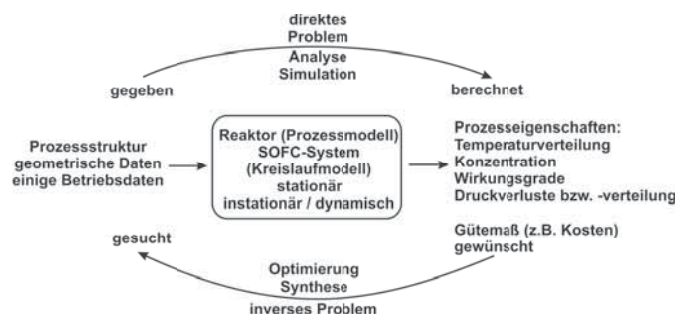


ABBILDUNG 6.3: Direktes und inverses Problem [ELLW09]

Das Energiebilanzprogramm besteht zum einen aus einer graphischen Benutzeroberfläche (Graphical User Interface (GUI)) auf Basis des plattformunabhängigen Frameworks Qt der Firma Trolltech (siehe Abbildung 6.5) und zum anderen aus dem objektorientierten, C++ basierten Simulationsprogramm [Pri02] mit den Komponentenmodellen und den mathematischen Lösungsverfahren (Newton-Raphson-Verfahren [Bro00], [Pre92]). Das Programm-interne Datenmanagement erfolgt über das XML-Datenformat. Für die Berechnung der Stoffeigenschaften werden für ideale Gase die NASA-Polynome nach [MBG96], für reale Gase die Stoffdatenbank REFPROP (REFerence Fluid PROPERTIES) nach [Lem07] und für feste Brennstoffe, wie Kohle, Werte aus [ELLW09], [GF07], [For03] und [Zel04] verwendet.

Der objektorientierte Ansatz bietet eine klare und übersichtliche Strukturierung der Modellgleichungen und ermöglicht bei Bedarf eine effiziente Modellerweiterung [Zin08], [Wit06], [Ric08], [Teg05], [Pri02]. Die wesentlichen Merkmale einer objektorientierten Programmiersprache sind Kapselung, Vererbung und Polymorphismus. Die Modellierung eines realen Systems erfolgt dabei mit Hilfe einer Objektstruktur. Ein Objekt wird in C++ als Klasse implementiert, die den „Bauplan“ des Objektes enthält und aus einer Datenstruktur und

Methoden bzw. Funktionen besteht, die diese Daten bearbeiten. Kommunikation und Datenaustausch zwischen den einzelnen Objekten erfolgen im Normalfall über bestimmte, dafür bestimmte öffentlich deklarierte Funktionen; d.h., die Daten der einzelnen Objekte sind voneinander abgekapselt. Die Organisation der Objekte zu einer Struktur erfolgt durch Klassen. Existieren von einem Objekt mehrere Abwandlungen, kann die Strukturierung durch Vererbung erfolgen. Unter Vererbung ist eine Spezialisierung der Basisklasse zu verstehen: Aus einer Basisklasse werden Klassen abgeleitet, die die Eigenschaften der Basisklasse übernehmen und zusätzlich noch um individuelle Eigenschaften erweitert werden können. Beispielsweise lassen sich ein Verdichter und eine Turbine unter der Basisklasse Strömungsmaschine mit jeweils einer Druck- und Saugseite, aber einer unterschiedlichen Funktionsweise zusammenfassen. Sollen diese beiden Bauteile und zusätzlich noch eine Brennkammer von der Basisklasse „Komponenten einer Gasturbine“ abgeleitet werden, kommt der Polymorphismus zum Tragen. Polymorphismus liegt vor, wenn Objekte gleich behandelt werden, obwohl sie unterschiedliche Eigenschaften haben und damit auch unterschiedliche Funktionsinhalte besitzen. Verdichter und Brennkammer sind Komponenten einer Gasturbine, obwohl ihr Aufbau und ihre Funktion komplett verschieden sind.

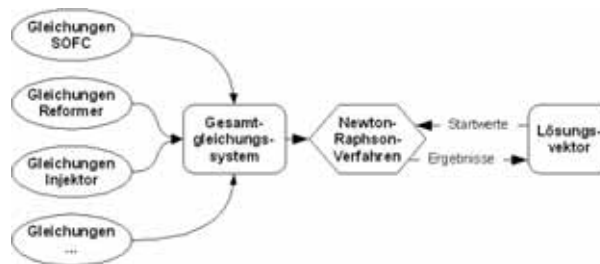


ABBILDUNG 6.4: Funktionaler Aufbau von ENBIPRO

Zur Verdeutlichung der internen Programmstruktur ist in Abbildung 6.4 der funktionale Aufbau von ENBIPRO dargestellt. Die Gleichungssysteme zur Berechnung der unbekannten Variablen der einzelnen Komponenten sowie die darin enthaltenen Verknüpfungsvariablen der Prozessstruktur werden zu einem Gesamtgleichungssystem zusammengeführt. Zur Lösung dieses Gleichungssystems mit dem Newton-Raphson-Verfahren werden Startwerte benötigt, die am Anfang der Iteration im Lösungsvektor gespeichert sind und vorher von dem Nutzer in die Benutzeroberfläche eingegeben werden müssen. Diese Startwerte werden iterativ mittels des Newton-Raphson-Verfahrens so lange verbessert, bis eine vorher festgelegte Genauigkeit erreicht wird. Der Lösungsvektor enthält am Ende der Iteration die Ergebnisse der Berechnung, welche wieder in die Benutzeroberfläche zurück geschrieben werden.

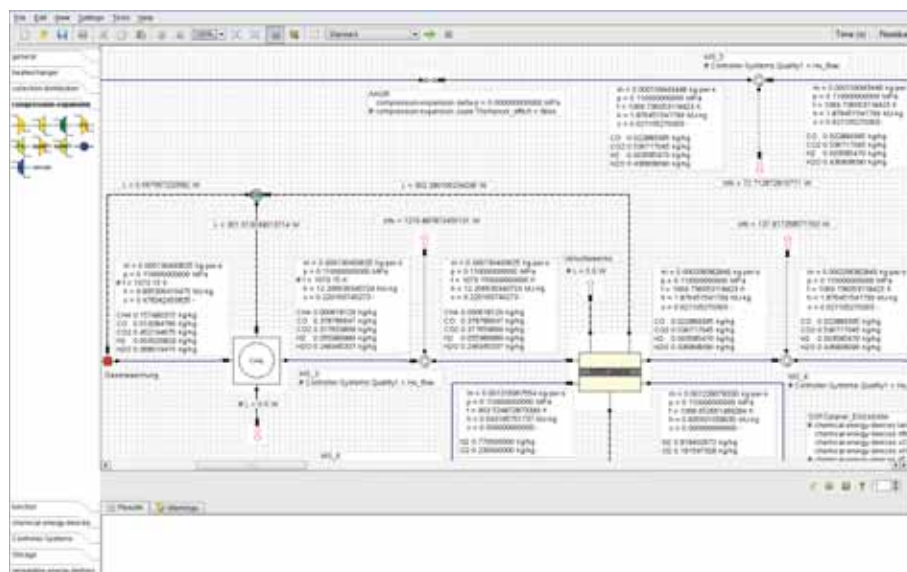


ABBILDUNG 6.5: Benutzeroberfläche (GUI) von ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm)

ENBIPRO beinhaltet eine Vielzahl von für die Simulation von energietechnischen Anlagen benötigten Komponentenmodellen. Beispiele für Kreisläufe/Schaltungen, die stationär/instationär mit ENBIPRO simuliert

werden können sind:

- Wasser-Dampf-Kreisläufe thermischer Kraftwerke (inkl. Rauchgasseite)
- Gasturbinen-/GuD-Anlagen
- Brennstoffzellenkreisläufe inkl. Brennstoffaufbereitung (Reformierung/Vergasung von Kohlenwasserstoffen)
- Regelungstechnik/Simulation mit verallgemeinerten Übertragungsfunktionen
- Speicherung von Masse und Energie (z.B. Druckluftspeicher und Wärmespeicher)
- solarthermische Kraftwerke
- Kreisläufe mit CO_2 -Abscheidung

Neben der Modellvielfalt erfüllt ENBIPRO die Anforderungen an Simulationsprogramm zur Berechnung energie- und verfahrenstechnischer Systeme [Bas02]:

- Aufbau der System-/Prozessverschaltung im Programm durch Modultechnik (Möglichkeit der Modifikation der Verschaltung durch Hinzufügen bzw. Löschen von einzelnen Komponenten)
- nur geringe Einschränkungen hinsichtlich Art und Umfang der Prozessschaltung
- stabiles Konvergenzverhalten der verwendeten Iterationsverfahren
- korrekte Simulation der Betriebszustände aller Komponenten auch bei Teillast
- Minimierung der erforderlichen Dateneingabe
- Benutzerfreundlichkeit in Bezug auf Aufbau der Verschaltung, Dateneingabe und Fehlersuche-/diagnose
- geringe Rechenzeiten
- umfangreiche und strukturierte Ergebnisausgabe und -aufbereitung

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

Als Vorbereitung der Analyse und Bewertung der SOFC-Systeme erfolgt zunächst eine simulative Untersuchung der einzelnen Kreislaufkomponenten Reformierungsreaktor, Vergaser, Membranreaktor, SOFC, Luftvorwärmer, Hotbox und Injektor ¹. Zielsetzungen der Komponentensimulation sind:

- Validierung der Komponentenmodelle (Vergleich der Simulationsergebnisse mit Ergebnissen entsprechender Simulations- und Berechnungsprogramme sowie Daten aus der Literatur)
- Vorauslegung/Dimensionierung der Komponenten
- Untersuchung/Ermittlung der Betriebseigenschaften und Einflussfaktoren
- Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen/-zustände entsprechend der Anforderungen im Systembetrieb
- Grundlage für Kreislaufauslegung
- Grundlage für etwaige spätere Optimierung der Komponenten/des Systems

6.2.1 Reformierungsreaktor

Unter Verwendung des in Kapitel 5.1.1 beschriebenen, in das Kreislaufs simulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells des Reformierungsreaktors erfolgt beispielhaft für die allotherme Methan-Dampfreformierung eine simulative Untersuchung zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des Modells. Relevante Parameter sind die Eduktgaszusammensetzung, das Steam-to-Carbon-Ratio (STCR) bzw. Oxygen-to-Carbon-Ratio (OCR) oder bei partieller Oxidation (POx) und autothermer Reformierung (ATR) der Luftüberschuss (λ) des Eduktgases, Reaktortemperatur und -druck, der Einfluss von Katalysatoren (siehe Kapitel 3.1.1)-berücksichtigt durch die Korrekturtemperatur ΔT_{GGW} , die Produktgaszusammensetzung (Reformat), die für die endotherme Reformierung benötigte Wärme sowie die Rußbildung. Für den Einsatz in einem nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe ausgelegten und betriebenen SOFC-Systems werden der optimale Betriebspunkt und die Auslegung des Reformers durch einen möglichst vollständigen Umsatz des als Brennstoff eingesetzten Kohlenwasserstoffes, einem hohen H_2 -Anteil im Produktgas, einen hohen Wärmebedarf sowie

¹Feste Eingabewerte sind in der ENBIPRO-GUI mit einer Raute gekennzeichnet.

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

einen Ruß-freien Betrieb charakterisiert.

Die Modellvalidierung erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung unter Verwendung von FACTSAGE [Bal09], einem Programmsystem zur Berechnung chemischer Reaktionssysteme (siehe [HSO+11]), sowie über den Vergleich mit entsprechenden Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [DCDP03], [Lei04a], [RWN06]).

Die für die Simulation des Reformierungsreaktors in ENBIPRO implementierte Schaltung ist in Abbildung 6.6 dargestellt: Dem zu reformierenden Methan wird Wasserdampf derart zugemischt, dass sich vor dem Reformier ein OCR von ca. 2 ergibt. Mit dem zugeführten Methanmassenstrom kann je nach Wirkungsgrad des SOFC-Systems eine elektrische Leistung in der Größenordnung von 500 – 1000W generiert werden. Die Reformierung erfolgt bei leichtem Überdruck (0,11MPa) isotherm bei 800°C unter Zufuhr des für die endothermen Reaktionen benötigten Wärmestroms. Die geometrische Ausführung des Reaktors und damit die Realisierung der Wärmeeinkopplung, der Druckverlust sowie die Verlustwärme über die Reaktoroberfläche werden ebenso wie der Einfluss von Katalysatoren (Korrekturtemperatur $\Delta T_{CGW} = 0K$) nicht berücksichtigt.

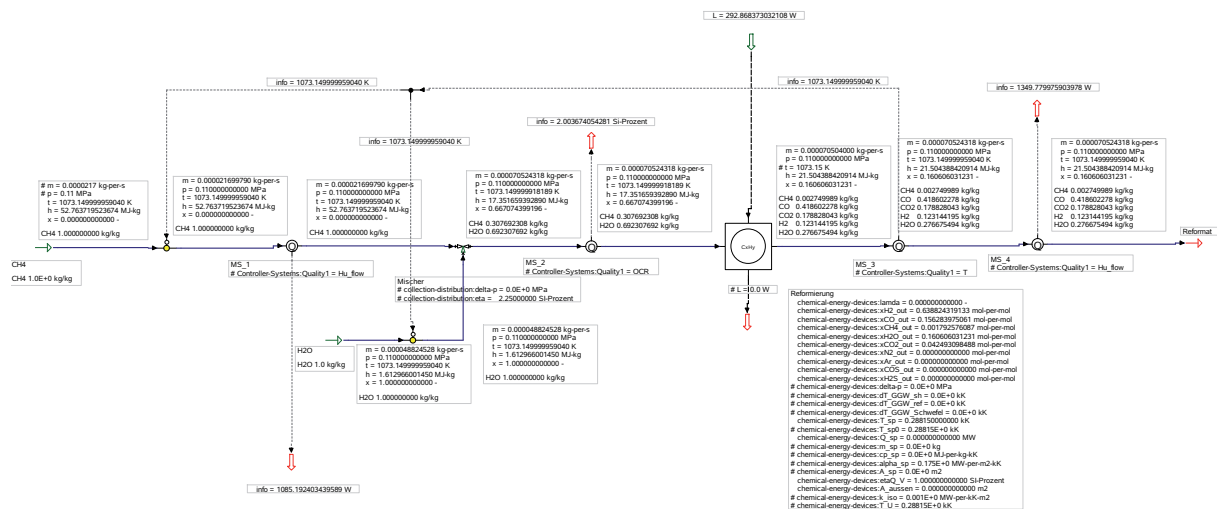


ABBILDUNG 6.6: Allotherme Dampfreformierung von Methan

Zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und eines für den Systembetrieb, u.a. hinsichtlich des elektrischen Systemwirkungsgrads optimalen Betriebspunkt erfolgt zunächst eine Variation der Reaktortemperatur (Abb. 6.7) sowie des Reaktordrucks (Abb. 6.8).

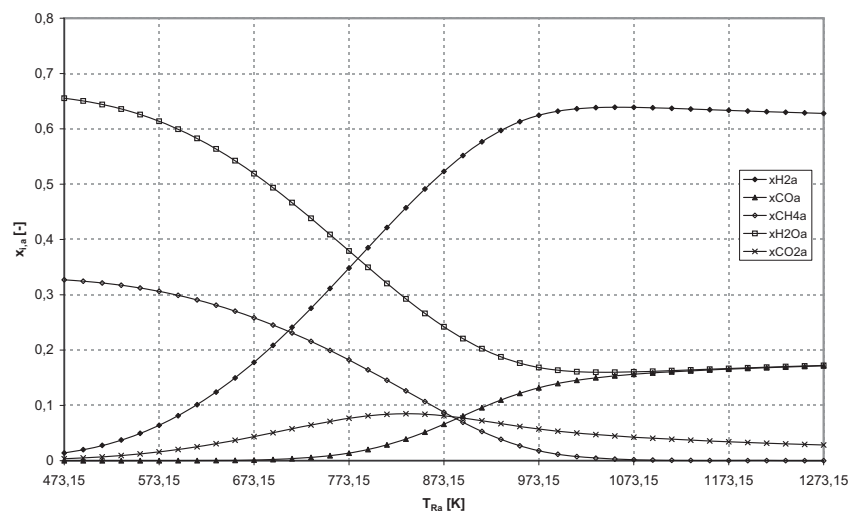


ABBILDUNG 6.7: Molare Zusammensetzung (x_i^a) am Reformeraustritt in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (T_R)

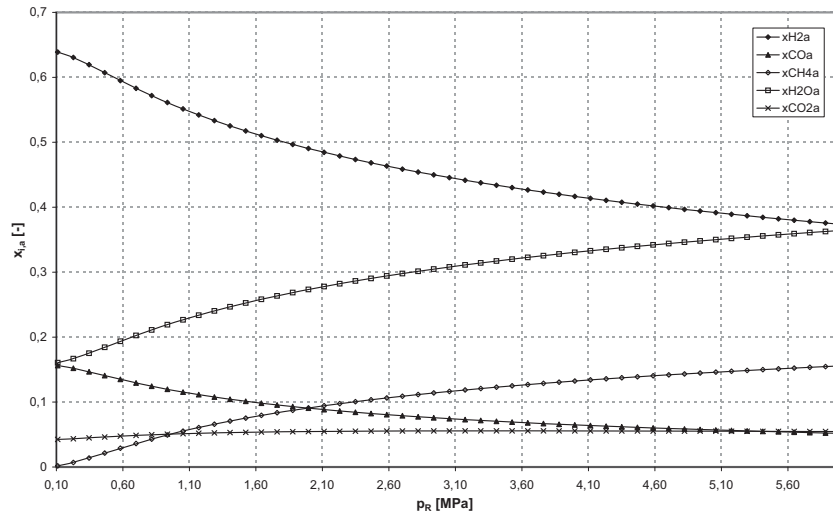


ABBILDUNG 6.8: Molare Zusammensetzung (x_i^a) am Reformeraustritt in Abhängigkeit des Reaktordrucks (p_R)

Die Verläufe der Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 6.7) und des Drucks (Abb. 6.8) können mit dem Prinzip des kleinsten Zwangs nach Le Chatelier erklärt werden. Demnach fördert eine Temperaturerhöhung eine endotherme Reaktion, eine Temperaturerniedrigung eine exotherme Reaktion und eine Druckerhöhung fördert eine Reaktion, die unter Volumenabnahme abläuft wobei eine Druckerniedrigung eine Reaktion fördert, die unter Volumenzunahme abläuft. Die Methan-Dampfreformierung stellt eine endotherme Reaktion mit Volumenzunahme dar, wodurch eine hohe H_2 -Ausbeute bei hohen Temperaturen (ab ca. 700°C) und atmosphärischem Druck erzielt werden kann (ab ca. 800°C wird CH_4 nahezu vollständig umgesetzt). Diese Werte sind in Bezug auf SOFC-Systeme optimal, da dieser Temperaturbereich einem möglichen Betriebstemperaturbereich einer DIR-SOFC entspricht sowie bei IIR-SOFC noch eine ausreichend große Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung zwischen SOFC und Reformer zu Verfügung steht. Der Betriebsdruck stellt einen zusätzlichen potentiellen Freiheitsgrad bezüglich der Einstellung des bei einem IIR-Stack im Reformer umgesetzten Methans dar. In jedem Fall ist ein geringer Überdruck zur Förderung der Gase durch das System notwendig.

Neben Temperatur und Druck hat das STCR bzw. OCR einen großen Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung und im speziellen auf das Verhältnis zwischen gebildetem H_2 und CO . In den Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.11 ist der Einfluss von Temperatur und OCR auf gebildetes H_2 , CO und den für die isotherme, allotherme Reformierung benötigten Wärmestrom dargestellt (für $p_R = 0,11\text{ MPa}$).

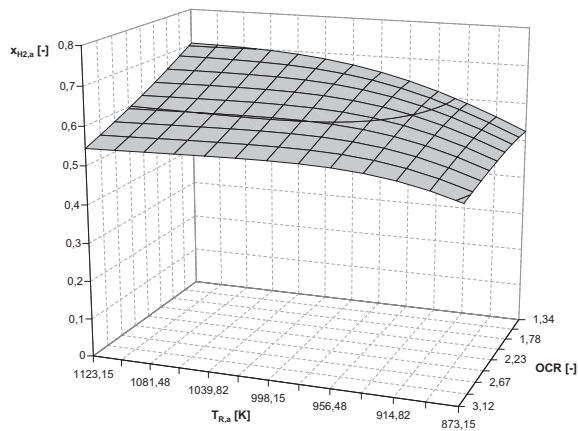


ABBILDUNG 6.9: Molarer H_2 -Gehalt ($x_{H_2}^a$) am Reformeraustritt in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (T_R) und des OCR

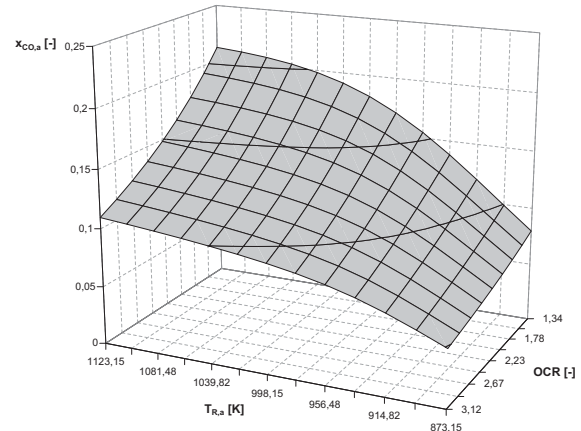


ABBILDUNG 6.10: Molarer CO -Gehalt (x_{CO}^a) am Reformeraustritt in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (T_R) und des OCR

Mit zunehmendem OCR wird das entstehende Reformat immer stärker durch nicht mehr mit CH_4 reagierendem H_2O und ggf. CO_2 verdünnt. Zur Erzielung hoher Brenngaskonzentrationen im Reformat bieten sich möglichst niedrige OCR-Werte an, bei denen allerdings das Risiko der Rußbildung steigt. Das minimale OCR bzw. SCTR wird daher durch sicheren Betrieb bzw. Ausschluss der Rußbildung definiert. Für die Dampfreformierung von Methan liegt demnach das minimale SCTR bei ca. 1,5 [Ste09]. Bei Kohlenwasserstoffen mit höheren Kohlenstoff-Gehalten steigt das zur Vermeidung von Rußbildung nötige minimale SCTR/OCR. Als sinnvoller Wert für den Ruß-freien Betrieb eines SOFC-Systems ergibt sich daraus ein OCR-Wert von ca. 2. Bei den hier gezeigten Reformers-Simulationen sowie den im Folgenden beschriebenen Systemsimulationen erfolgt, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, nur eine Überprüfung auf Rußbildung, allerdings keine Bilanzierung des potentiell entstehenden Kohlenstoffs. In Bezug auf die für die allotherme Reformierung benötigte Wärmemenge hat das OCR ab einer Temperatur von ca. 1050K kaum noch Einfluss, wohingegen der Wärmebedarf bei niedrigeren Temperaturen stark absinkt.

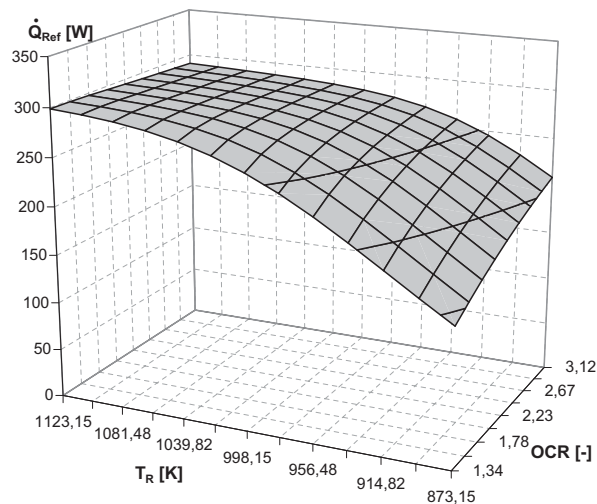


ABBILDUNG 6.11: Reformer-Wärmebedarf \dot{Q}_{Ref} in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (T_R) und des OCR

Somit befindet sich für den in Abbildung 6.6 dargestellten Reformer, der Betriebspunkt mit nahezu vollständigem CH_4 -Umsatz, maximalem H_2 - und minimalen H_2O -Gehalt im Reformat, hohem Reformierungswärmebedarf und Ruß-Freiheit bei $T_R \approx 800^\circ\text{C}$, atmosphärischem Druck und $\text{OCR} \approx 2$.

6.2.2 Vergasungsreaktor

Die simulative Untersuchung des Vergasungsreaktors zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.1.2 beschriebenen, in das Kreislaufrsimulationenprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft für die allotherme Wasserdampf-Vergasung von Steinkohle. Relevante Parameter sind dabei die Zusammensetzung und der Wassergehalt der Kohle, die Zusammensetzung des Vergasungsmittels bzw. bei autothermer Vergasung der Luftüberschuss (λ), Reaktortemperatur und -druck, der Einfluss von Bettmaterial (ggf. katalytisch aktiv-berücksichtigt durch die Korrekturtemperatur ΔT_{GGW}), die Produktgaszusammensetzung (Synthesegas), die für die allotherme Vergasung benötigte Wärmemenge sowie der Brennstoffumsatzgrad. Bezüglich des optimalen Betriebspunkts des Vergasers für den Einsatz in einem nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe ausgelegten und betriebenen SOFC-Systems muss zwischen den thermochemischen Parametern, wie maximale H_2 -Konzentration im Synthesegas und möglichst hoher Wärmebedarf für die endothermen Vergasungsreaktionen und Parametern, wie Brennstoffumsatzgrad und Wärmeeinkopplung, welche vor allem von der verfahrenstechnischen Auslegung des Reaktors abhängig sind, differenziert werden. Die geometrische und verfahrenstechnische Ausführung des Reaktors und damit die konstruktive Umsetzung der Wärmeeinkopplung in den Reaktor und zur Vorwärmung bzw. Vortrocknung des Brennstoffs, der Druckverlust sowie die Verlustwärme über die Reaktoroberfläche werden ebenso wie der Einfluss von katalytisch aktivem Bettmaterial nicht berücksichtigt.

Die Validierung des Vergasungsreaktor-Modells erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung (siehe [HSO⁺11]) unter Verwendung von FACTSAGE [Bal09], sowie über den Vergleich mit entsprechenden Messwerten und Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [Gum52], [Sch66], [KH01], [Sch08a]).

Die für die Simulation des Vergasungsreaktors in ENBIPRO implementierte Schaltungen ist in Abbildung 6.12 dargestellt: Dem Vergasungsreaktor wird feuchte Steinkohle (Zusammensetzung vergl. Kapitel 2.2) zugeführt, welche zunächst mittels einem zugeführten Wärmestrom auf 473K vorgewärmt wird (max. Vorwärmtemperatur nach [KH01]), wobei das im Brennstoff enthaltene Wasser verdampft und dem Vergasungsmittel zugeordnet wird (Desorptionswärme siehe [Bus06]). Mit dem zugeführten Steinkohlemassenstrom kann je nach Wirkungsgrad des SOFC-Systems eine elektrische Leistung von ca. 500kW generiert werden. Der als Vergasungsmittel zugeführte Wasserdampfmassenstrom wird im Modell derart bestimmt, dass der vorgegebene Brennstoff- bzw. Kohlenstoffumsatzgrad erreicht werden kann. Für den Kohlenstoffumsatzgrad U_f kommt der nach [Mey06] technisch maximal mögliche Wert von 99% zum Einsatz. Bettmaterial wird nicht eingesetzt. Die Vergasung erfolgt bei leichtem Überdruck (0,11MPa) isotherm bei 1053,15K unter Zufuhr des für die endothermen Reaktionen benötigten Wärmestroms. Zur Anpassung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung des Synthesegases an Literatur- bzw. Messwerte wird eine Korrekturtemperatur $\Delta T_{GGW} = 100K$ verwendet [OM07]. Neben dem Synthesegas, welches für den Einsatz in einer SOFC noch die abzutrennenden Schadstoffe Flugasche, H_2S und COS enthält, wird dem Vergasungsreaktor Feststoff abgezogen, welcher aus nicht umgesetztem Kohlenstoff und Asche besteht (Aufteilung zwischen Asche im Feststoffabzug und Flugasche nach [Rau08]).

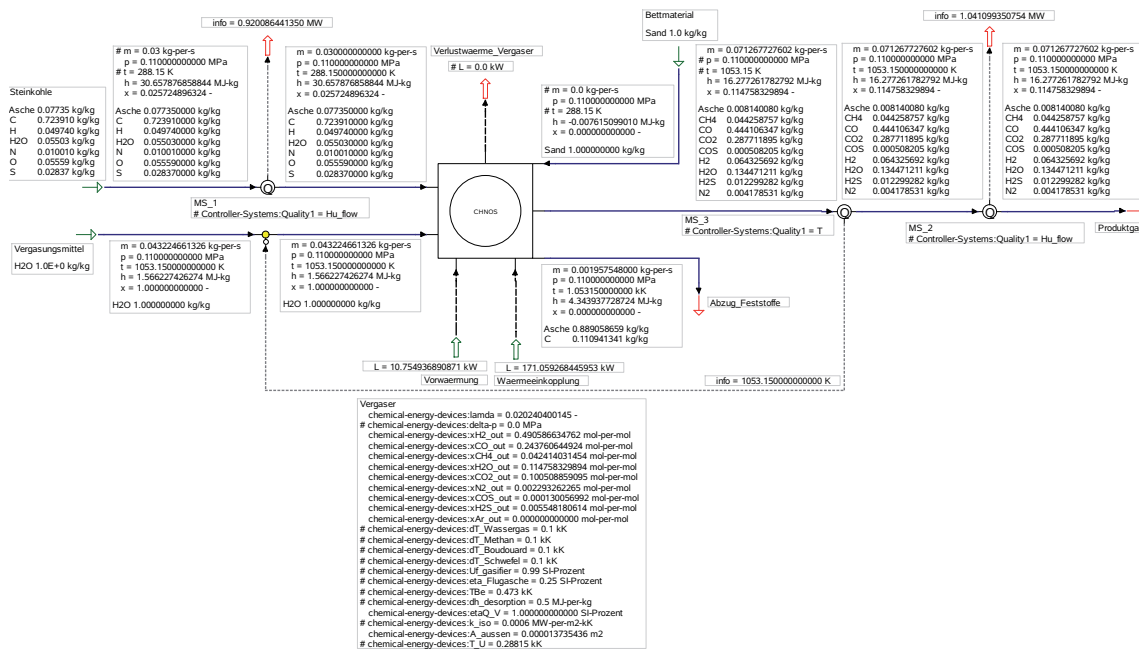


ABBILDUNG 6.12: Allotherme Vergasung von Steinkohle mit Wasserdampf

Zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und eines für den Systembetrieb, u.a. hinsichtlich des elektrischen Systemwirkungsgrads optimalen Betriebspunktes erfolgt die Variation der Reaktortemperatur sowie des Reaktordrucks. Die resultierenden Verläufe der Produktgaszusammensetzung von H_2 (Abb. 6.13), CO (Abb. 6.14) und CH_4 (Abb. 6.15) können analog zum Reformier mit dem Prinzip des kleinsten Zwangs nach Le Chatelier erklärt werden: Hohe Temperaturen und niedrige Drücke führen zu hohen H_2 - und CO-Konzentrationen, niedrige Temperaturen und hohe Drücke zu hohen CH_4 -Konzentrationen. Der für die allotherme Vergasung zuzuführende Wärmestrom \dot{Q}^e (Abb. 6.17) wird für hohe Temperaturen und niedrige Drücke maximal, wohingegen der benötigte Vergasungsmittelmassenstrom (Abb. 6.16) abnimmt.

Bezüglich der maximalen Reaktortemperatur stellt die für die Wärmeübertragung zwischen SOFC und allothermem Vergaser minimal notwendige Temperaturdifferenz den limitierenden Faktor dar. Kommen beispielsweise sogenannte Wärmerohre (Heat-Pipes) als Wärmeübertragungssystem zum Einsatz, liegt diese bei ca. 100K. In dem daraus resultierenden Vergasungstemperaturbereich von ca. 750 – 850°C wurden bereits entsprechende Anlagen mit allothermer Wasserdampfvergasung von Kohle [RHK88] bzw. Biomasse [KKFS05] erfolgreich betrieben.

Der Betriebsdruck stellt einen zusätzlichen potentiellen Freiheitsgrad bezüglich der Einstellung eines höheren Methananteils im Synthesegas dar. Dies kann z.B. genutzt werden, um die nachgeschaltete SOFC verstärkt durch die direkte interne Reformierung (DIR) des bei der Vergasung entstandenen Methans zu kühlen. In jedem Fall ist ein Überdruck im Vergasungsreaktor zur Förderung der Gase durch das System notwendig.

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

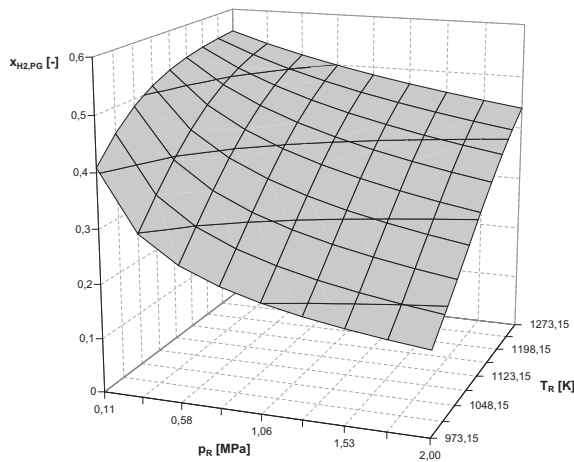


ABBILDUNG 6.13: Molarer H_2 -Produktgasgehalt ($x_{H_2,PG}^a$) in Abhängigkeit von Vergasungstemperatur (T_R) und -druck (p_R)

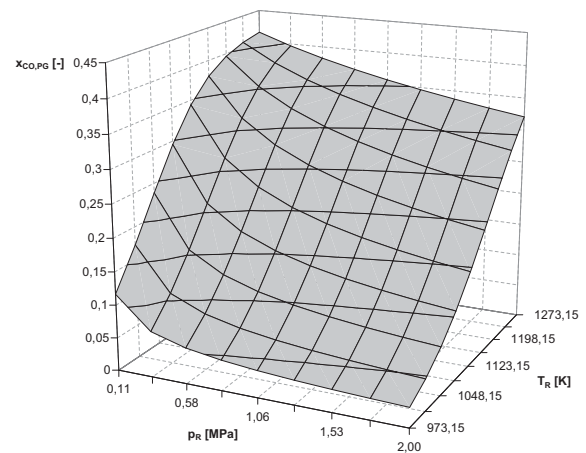


ABBILDUNG 6.14: Molarer CO -Produktgasgehalt ($x_{CO,PG}^a$) in Abhängigkeit von Vergasungstemperatur (T_R) und -druck (p_R)

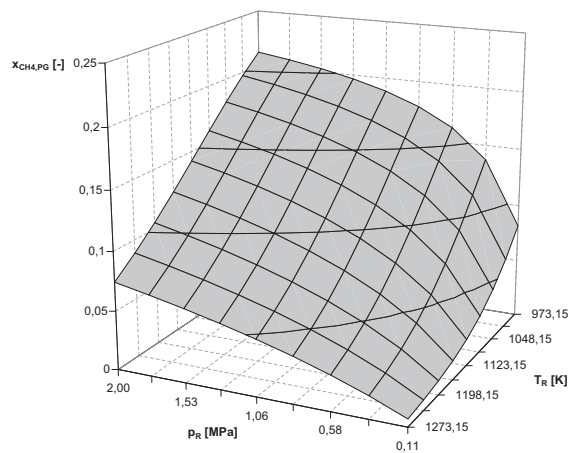


ABBILDUNG 6.15: Molarer CH_4 -Produktgasgehalt ($x_{CH_4,PG}^a$) in Abhängigkeit von Vergasungstemperatur (T_R) und -druck (p_R)

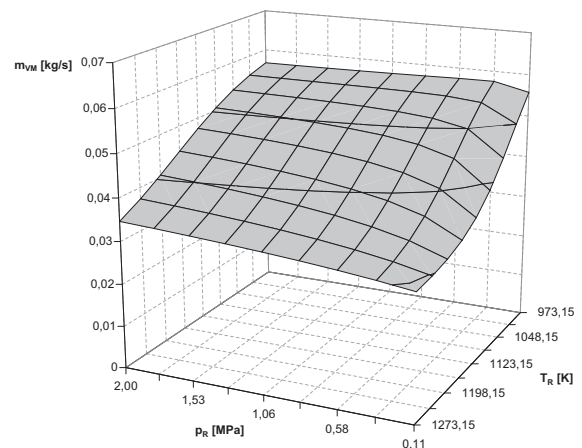


ABBILDUNG 6.16: Vergasungsmittelmassenstrom \dot{m}_{VM}^a in Abhängigkeit von Vergasungstemperatur (T_R) und -druck (p_R)

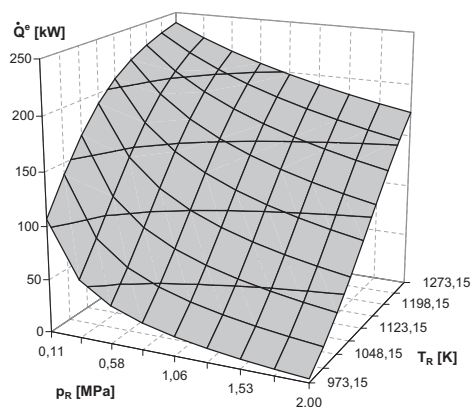


ABBILDUNG 6.17: Vergaser-Wärmebedarf \dot{Q}^e in Abhängigkeit von Vergasungstemperatur (T_R) und -druck (p_R)

6.2.3 Membranreaktor

Die Simulation des Membranreaktors zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.6 beschriebenen, in das Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft anhand des in dem SOFC-System mit direkt interner Reformierung von Erdgas und anschließender CO_2 -Abscheidung, dargestellt in Abb. 6.106, enthaltenden Membranreaktors. Relevante Parameter sind die Gaszusammensetzungen auf Permeat- und Retentatseite, der Aufbau und die geometrischen Abmessungen der H_2 -Abscheidemembran sowie der bezüglich der CO-Shift-Reaktion katalytisch aktiven Schicht, deren katalytische Aktivität, die Druckdifferenz bzw. H_2 -Partialdruckdifferenz, die Temperaturen bzw. Temperaturverläufe sowie die Eigenschaften der Membran bezüglich Wärme- und Stoffübertragung. Für den Einsatz in einem SOFC-System mit CO_2 -Abscheidung werden optimaler Betriebspunkt und Auslegung des Membranreaktors charakterisiert durch eine möglichst vollständige Umsetzung des Kohlenmonoxids auf der Permeatseite, eine nahezu vollständige Übertragung des Wasserstoffs auf die Retentatseite sowie eine bezüglich Gasvorwärmung und CO-Shift-Reaktion optimal abgestimmte Wärmeübertragung.

Die Validierung des Membranreaktor-Modells erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung (siehe [HSO⁺11]) über den Vergleich mit entsprechenden Messwerten und Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [Göt99], [CRI00], [Wie00], [Bra02a], [NAI07], [TSHS08], [PIE10], [XQW⁺10]).

Die für die Simulation des Membranreaktors in ENBIPRO implementierte, aus dem in Abbildung 6.106 dargestellten SOFC-Kreislauf entnommenen Schaltung, ist in Abbildung 6.18 dargestellt: Der Aufbau (siehe Abbildungen 4.56 und 5.7) entspricht einem im Gegenstrom betriebenen Festbett-Membranreaktor (PBM), d.h. über der katalytisch nicht aktiven Palladium-Membran mit poröser keramischer Supportschicht aus $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ist auf der Permeatseite eine Hochtemperatur-CO-Shift-Katalysatorschüttung aus Fe-Cr-Oxid [CRI00] angeordnet (Modelldaten siehe Kapitel 5.6). Im Gegensatz zu den vorangegangenen Reaktoren ist die Geometrie im Modell detailliert abgebildet sowie für die Simulation vorgegeben und der Membranreaktor in Strömungsrichtung der Gase in Finiten-Volumen-Elemente diskretisiert. Die für die Simulation des Membranreaktors benötigten Parameter sind in Tabelle 6.2.3 aufgeführt. Die Permeatseite wird durch heißes Anodenabgas der SOFC durchströmt, wobei das darin enthaltene CO zu H_2 und CO_2 umgesetzt wird und simultan das im Anodenabgas sowie das durch die CO-Shift-Reaktion entstehende H_2 durch die Membran auf die Retentatseite diffundiert. Diese wird mit Erdgas durchströmt, welches neben dem H_2 auch die bei der CO-Shift-Reaktion frei werdende Reaktionswärme aufnimmt und anschließend der DIR-SOFC als Brenngas zugeführt wird. Der Membranreaktor erreicht in der simulierten Konfiguration einen H_2 -Trennfaktor von 90% und eine CO-Reduktion von nahezu 95%.

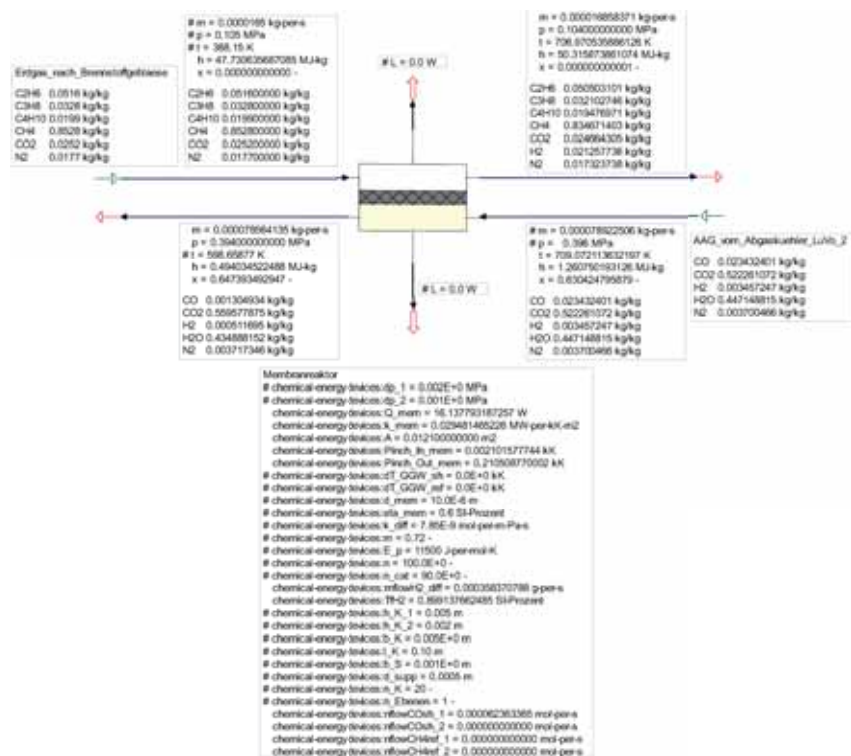


ABBILDUNG 6.18: Membranreaktor zur CO-Umsetzung in Anodenabgas und simultanen H_2 -Abscheidung

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

Parameter	Wert	Einheit
Δp_1	20	mbar
Δp_2	10	mbar
η_{Mem}	0,6	-
d_{Mem}	0,00001	m
k_{diff}	$7,85 \cdot 10^{-9}$	$\frac{mol}{m \cdot s \cdot Pa^{0,72}}$
E_a	11500	$\frac{J}{mol \cdot K}$
n	100	-
d_{Supp}	0,0005	m

TABELLE 6.1: Parameter Membranreaktor [XQW⁺10]

In den folgenden Abbildungen sind die Verläufe von durch die Membran diffundiertem H_2 -Molenstrom, in der CO-Shift-Reaktion umgesetzten CO-Molenstrom, die Wasserstoffpartialdrücke auf Permeat- und Retentatseite, die molare Zusammensetzung auf der Permeatseite sowie der Temperaturverlauf auf der Permeatseite über der Reaktorlänge (finite Volumen i) dargestellt.

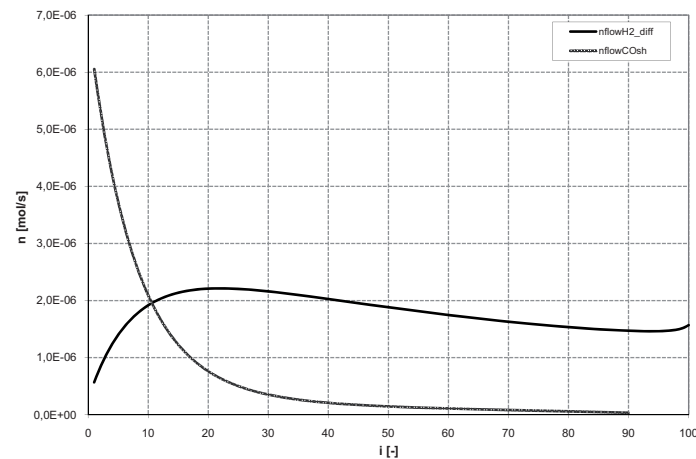


ABBILDUNG 6.19: Verläufe von $\dot{n}_{H_2}^{diff}$ und \dot{n}_{CO}^{sh} über den Membranreaktor

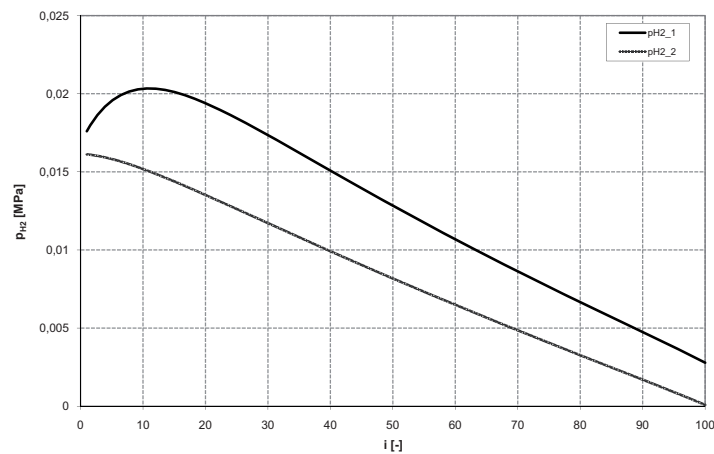


ABBILDUNG 6.20: Verläufe von $p_{H_2}^{Permeat}$ und $p_{H_2}^{Retentat}$ über den Membranreaktor

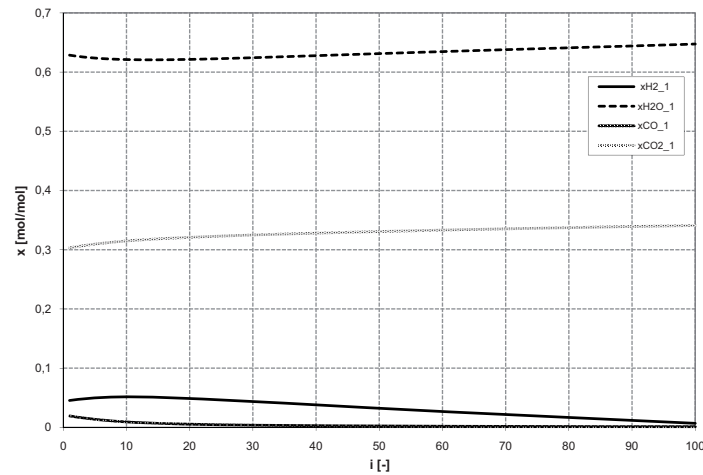


ABBILDUNG 6.21: Verlauf der molaren Konzentration $x_i^{Permeat}$ über den Membranreaktor

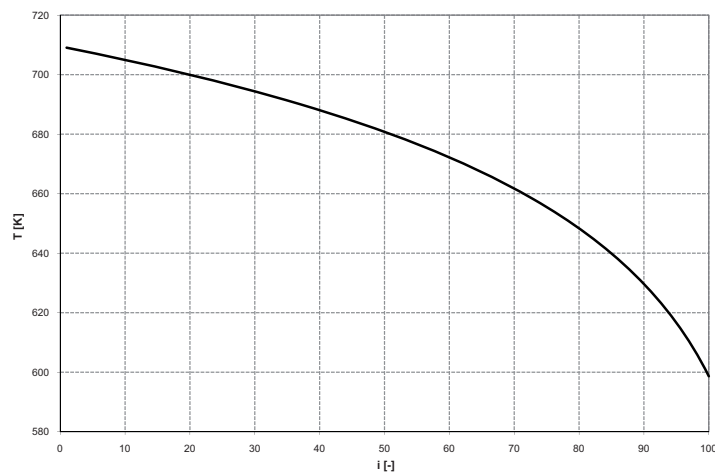


ABBILDUNG 6.22: Verlauf der Permeatgastemperatur über den Membranreaktor

In Abbildung 6.19 ist zu erkennen, dass bereits im Eintrittsbereich der Permeatseite ein Großteil des Kohlenmonoxids zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird. Dadurch steigt dort der Wasserstoffpartialdruck stark an, was wiederum zu einer Erhöhung des H_2 -Diffusionsmolenstroms führt. Der anfänglich weniger stark abfallende Temperaturverlauf des Permeats resultiert ebenfalls aus verstärkt im Eintrittsbereich anfallender Reaktionswärme der Wassergas-Shift-Reaktion. Aufgrund der hohen Wasserdampfkonzentration im Anodenabgas, der über den Perematkanal abnehmenden Temperatur und der durch die in-situ Abscheidung des in der Wassergas-Shift-Reaktion entstehenden Wasserstoffs bedingten Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Reaktionsprodukte Wasserstoff und Kohlendioxid kann das Kohlenmonoxid nahezu vollständig umgesetzt werden. Für die Wasserstoffabscheidung ist jedoch immer eine ausreichend hohe Partialdruckdifferenz als treibende Kraft notwendig, so dass der Wasserstoff auch bei sehr großen Membranflächen und Gegenstrombetrieb nicht vollständig abgeschieden werden kann.

Zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und eines für den Systembetrieb, u.a. hinsichtlich des elektrischen Systemwirkungsgrads optimalen Betriebspunktes erfolgt eine Variation der Austrittstemperatur und des Eintrittsdrucks der Permeatseite. Die in den Abbildungen 6.23, 6.24 und 6.25 dargestellten resultierenden Verläufe zeigen, dass mit steigender Temperatur und steigendem Druck ebenfalls der umgesetzte CO-Molenstrom sowie der H_2 -Diffusionsmolenstrom und damit der Trennfaktor zunimmt. Maximale Temperatur und Druck sind jedoch durch die vom System bzw. der SOFC vorgegeben Randbedingungen limitiert. Die erforderlichen Umsatz- und Trennfaktoren müssen somit vor allem durch eine entsprechende geometrische Ausführung des Membranreaktors realisiert werden.

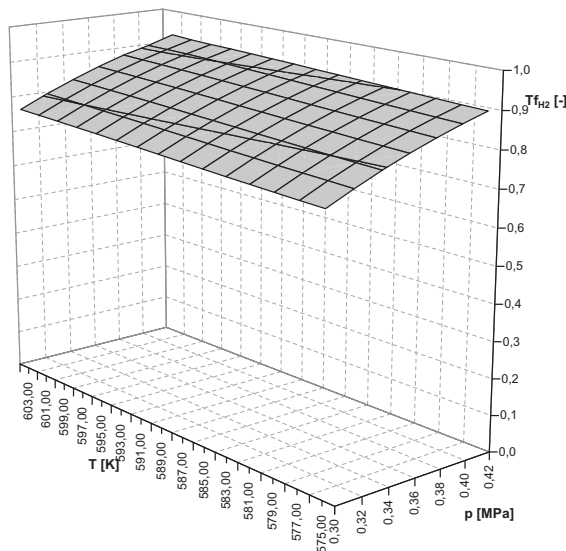


ABBILDUNG 6.23: Membranreaktor Trennfaktor H_2 über $T_{Permeat}^a$ und $p_{Permeat}^e$

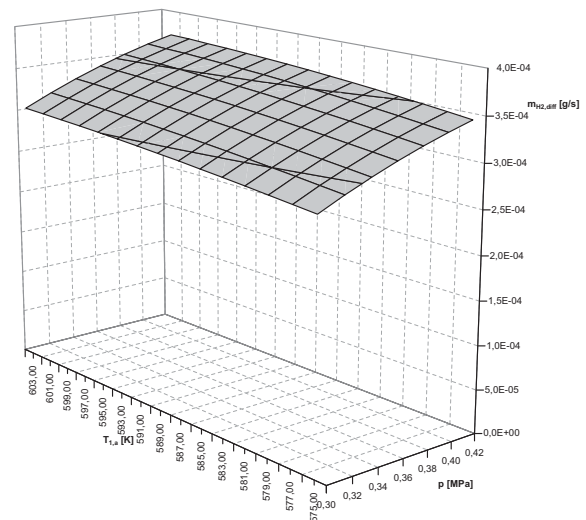


ABBILDUNG 6.24: Membranreaktor $\dot{m}_{H_2}^{diff}$ über $T_{Permeat}^a$ und $p_{Permeat}^e$

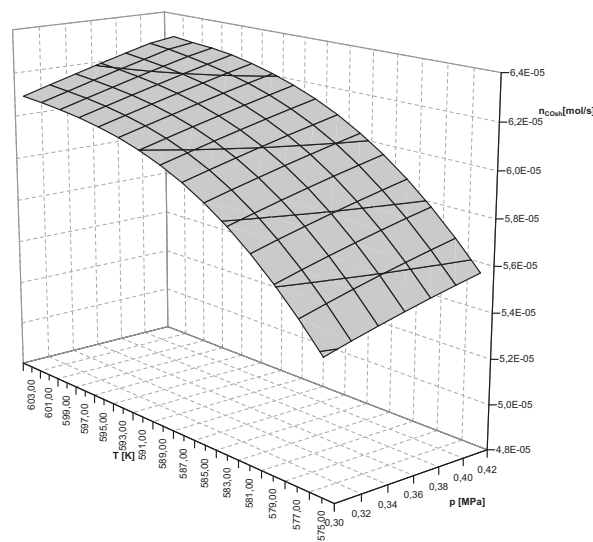


ABBILDUNG 6.25: Membranreaktor \dot{n}_{CO}^{sh} über $T_{Permeat}^a$ und $p_{Permeat}^e$

6.2.4 DIR-SOFC-Zelle

Die simulative Untersuchung der SOFC-Zelle zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.2 beschriebenen, in das Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft für eine mit Methan betriebene Einzelzelle mit direkter interner Reformierung (DIR-SOFC). Relevante Parameter sind dabei Material, Geometrie und Aufbau von MEA und Bipolarplatte bzw. Stromabführung und Gaskanälen, die Zusammensetzung des eingesetzten Brennstoffes, die Zusammensetzung und Quelle des Reformierungsmittels bzw. das OCR-Verhältnis am Eintritt der SOFC, der für die interne Reformierung benötigte Wärmebedarf sowie deren Umsatzgrad, Betriebstemperatur und -druck, der Luftüberschuss sowie die von der (Kühl-)Luft aufgenommene Wärmemenge, die Verlustwärme an die Umgebung, die Stromdichte und der Brennstoffumsatzgrad sowie resultierender innerer Widerstand (ASR bzw. Überspannungen) und die Zell-Spannung. Für den Einsatz in einem nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe ausgelegten und betriebenen SOFC-System werden optimaler Betriebspunkt und Auslegung der SOFC charakterisiert durch einen hohen elektrischen Zell-Wirkungsgrad bei moderaten elektrischen Leistungsdichten und damit verbunden einem möglichst geringen inneren Zellwiderstand bei hohen Brenngasumsatzgraden sowie einem

hohen Wärmebedarf für die interne Reformierung und somit einem geringen Luftüberschuss und eine relativ homogene Temperaturverteilung über die Zelle.

Die Validierung des SOFC-Modells erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung (siehe [HSO⁺11]) über den Vergleich mit entsprechenden Messwerten und Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [RA96], [Win02], [SS03], [BU08], [LWGS10], [Leo10], [Sei10], [Sel02], [SWBM⁺10], [Tim10], [ULWIT10]).

Die für die Simulation der DIR-SOFC-Zelle in ENBIPRO implementierte Schaltung ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Dem Brenngas Methan wird Wasserdampf derart zugemischt, dass sich vor der SOFC ein OCR von ca. 2 ergibt. Um den Wärmebedarf der isothermen Reformierung im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1073,15 K ermitteln zu können, wird die Zelle mit direkter interner Reformierung (DIR) in der ENBIPRO-Schaltung durch die Kombination des Reformier- und SOFC-Modells beschrieben, wobei die für die Reformierung benötigte Wärme der SOFC entzogen wird. Der Aufbau sowie die geometrischen Abmessungen der Zelle entsprechen einer Kaskade bzw. Einzelzelle der in Kapitel 4.2.1.3 dargestellten Anoden-gestützten SOFC (vergl. Abbildung 5.13)². Für die Simulation sind die mittlere Stromdichte ($j_m = 3000 \text{ A/m}^2$) sowie der Brenngasumsatzgrad ($U_f = 0,9$) und der Luftüberschuss ($\lambda = 3,5$) festgelegt. Die Temperatur der zugeführten Luft wird derart berechnet, dass sich eine Zelltemperatur von 1073,15 K einstellt. Der elektrische Wirkungsgrad der Zelle ergibt sich als Quotient aus generierter elektrischer Leistung und zugeführter chemischer Energie des Brennstoffs. Druckverluste und Wärmeverluste an die Umgebung werden nicht berücksichtigt.

Um den Einfluss der Teilrezirkulation des Anodenabgases (AAGR) auf die Betriebseigenschaften und den elektrischen Wirkungsgrad zu untersuchen, wird eine zweite, in Abbildung 6.27 dargestellte Einzelzelle mit Anodenabgas als Reformierungsmittel simuliert. Die für die Rezirkulation in einem realen System benötigte Leistung bzw. Komponente, wie Strahlpumpe oder Gebläse, wird dabei vereinfachend nicht berücksichtigt. Um vor der SOFC ein OCR von ca. 2 zu erreichen, muss bei gegebenen Betriebsbedingungen etwas mehr als die Hälfte des Anodenabgases rezirkuliert werden. Bedingt durch die Anodenabgasrückführung erhöht sich der elektrische Wirkungsgrad um nahezu 3 Prozentpunkte (vergl. Kapitel 2.3).

Mittels der in ENBIPRO implementierten Schaltungen erfolgt zunächst eine Bestimmung des flächenspezifischen inneren Widerstands (Area Specific Resistance (ASR)) bzw. den Überspannungen der Zelle. Im zweiten Schritt werden zwecks Ermittlung der Betriebseigenschaften und Identifizierung von Optimierungspotential bei Auslegung und Betrieb Parameterstudien durchgeführt.

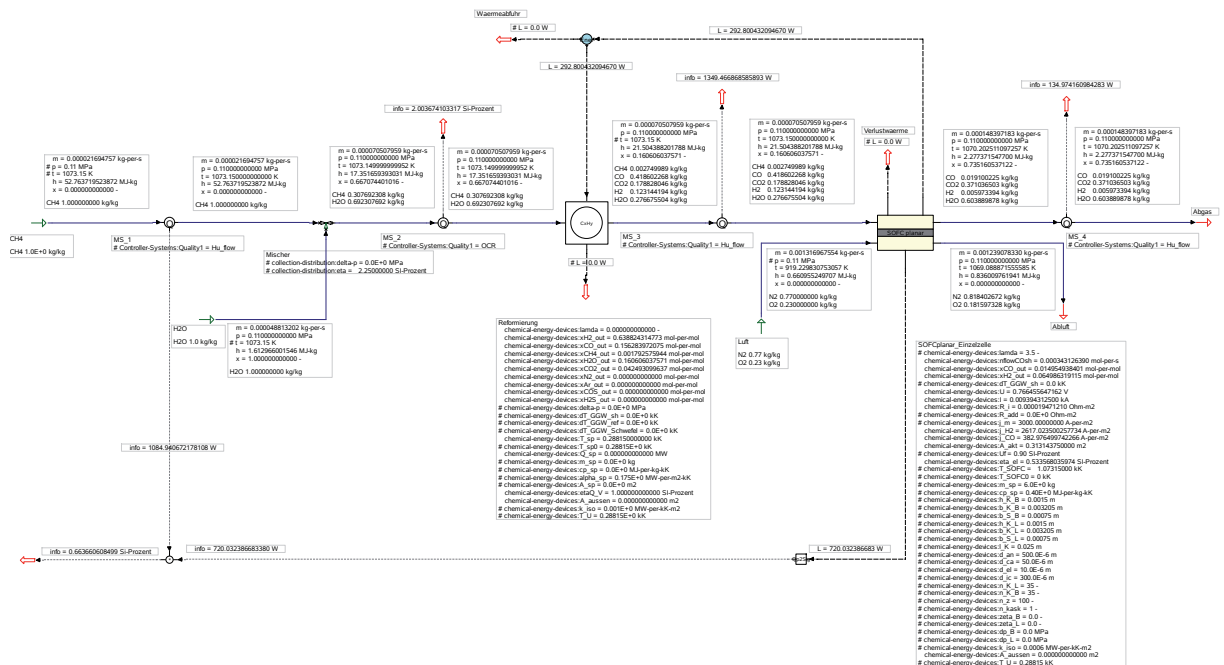


ABBILDUNG 6.26: CH₄ betriebene SOFC-Einzelzelle ohne AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

²Zur Vermeidung von numerischen Problemen aufgrund zu kleiner Massenströme werden für die Simulation 100 Einzelzellen mit identischem Verhalten parallel geschaltet

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

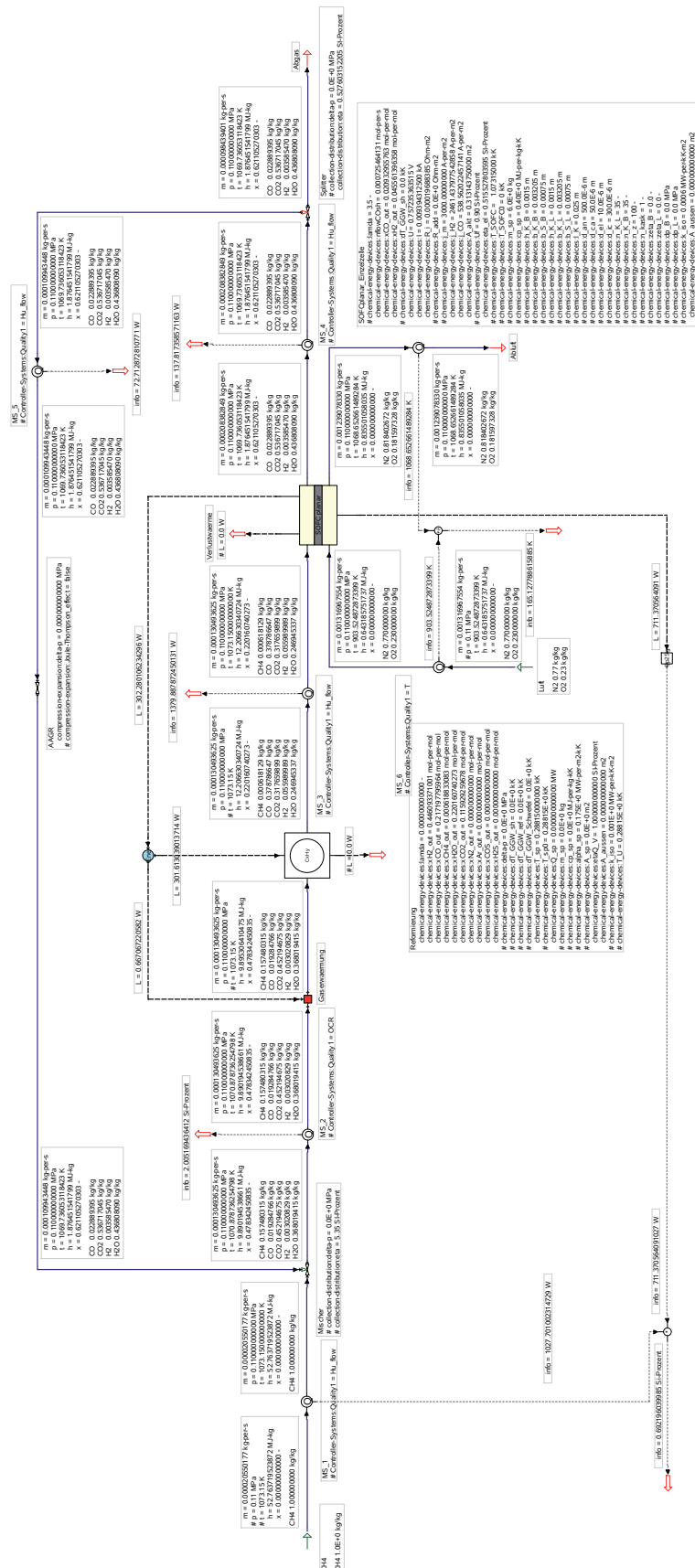


ABBILDUNG 6.27: CH_4 betriebene SOFC-Einzelzelle mit AAGR Auslegungs-Arbeitspunkt

6.2.4.1 Untersuchung Area Specific Resistance (ASR) der SOFC-Einzelzelle

Die Bestimmung des flächenspezifischen inneren Widerstands (Area Specific Resistance (ASR)) bzw. den Überspannungen erfolgt für die DIR-SOFC-Einzelzelle mit Anodenabgasrezirkulation (AAGR) (Abbildung 6.27) für den Arbeitspunkt mit $j_m = 3000 \text{ A/m}^2$, $U_f = 0,9$ und $T_{\text{SOFC}} = 1073,15 \text{ K}$ sowie den Arbeitspunkt mit $j_m = 8000 \text{ A/m}^2$, $U_f = 0,8$ und $T_{\text{SOFC}} = 923,15 \text{ K}$. Ziel der Untersuchung ist die Ermittlung der einzelnen ASR- bzw. Überspannungsanteile in den Arbeitspunkten für die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid (siehe Kapitel 2.1.2):

- reversible Standardüberspannung H_2 -Oxidation: $\Delta U_{\text{rev}, \text{H}_2}^0$
- reversible Standardüberspannung CO -Oxidation: $\Delta U_{\text{rev}, \text{CO}}^0$
- Nernst-Überspannung H_2 -Oxidation: $\Delta U_{\text{N}, \text{H}_2}$
- Nernst-Überspannung CO -Oxidation: $\Delta U_{\text{N}, \text{CO}}$
- Aktivierungsüberspannung Anode H_2 -Oxidation: $\Delta U_{\text{Akt}, \text{An}, \text{H}_2}$
- Aktivierungsüberspannung Anode CO -Oxidation: $\Delta U_{\text{Akt}, \text{An}, \text{CO}}$
- Aktivierungsüberspannung Kathode: $\Delta U_{\text{Akt}, \text{Ka}}$
- ohmsche Überspannung: ΔU_{Ω}
- Diffusionsüberspannungen Anode H_2 -Oxidation: $\Delta U_{\text{Diff}, \text{An}, \text{H}_2}$
- Diffusionsüberspannungen Anode CO -Oxidation: $\Delta U_{\text{Diff}, \text{An}, \text{CO}}$
- Diffusionsüberspannungen Kathode: $\Delta U_{\text{Diff}, \text{Ka}}$

Die für die Simulation der elektrochemischen Vorgänge in der Anoden-basierten Zelle (ASC) mit LSF-Kathode benötigten Parameter sind in Tabelle 6.2.4.1 aufgeführt.

Parameter	Wert	Einheit
$r_{P, \text{An}}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	m
$\varepsilon_{P, \text{An}}$	0,35	m
$\tau_{K, \text{An}}$	2,7	—
$r_{P, \text{Ka}}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	m
$\varepsilon_{P, \text{Ka}}$	0,35	m
$\tau_{K, \text{ca}}$	16,0	—
$\gamma_{\text{An}, \text{H}_2}$	$1,82527 \cdot 10^6 \cdot T_{F, \text{SOFC}}$	A/m^2
$E_{\text{Akt}, \text{An}, \text{H}_2}$	105040	J/mol
$\gamma_{\text{An}, \text{CO}}$	$4,56 \cdot 10^6 \cdot T_{F, \text{SOFC}}$	A/m^2
$E_{\text{Akt}, \text{An}, \text{CO}}$	118640	J/mol
α_{An}	0,59	—
γ_{Ka}	$1,51556 \cdot 10^8 \cdot T_{F, \text{SOFC}}$	A/m^2
$E_{\text{Akt}, \text{Ka}}$	139860	J/mol
α_{Ka}	0,65	—
m_{H_2}	-0,10	—
n_{H_2}	0,33	—
m_{CO}	-0,058	—
n_{CO}	0,25	—
m_{O_2}	0,22	—

TABELLE 6.2: Parameter zur Bestimmung der Überspannungen (Anoden-basierte Zelle (ASC) mit LSF-Kathode) [Leo10], [ULWIT10]

Die folgenden Abbildungen zeigen Größe und Aufteilung der Überspannungen und des ASR für die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid für den Arbeitspunkt mit $j_m = 3000 \text{ A/m}^2$, $U_f = 0,9$ und $T_{\text{SOFC}} = 1073,15 \text{ K}$.

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

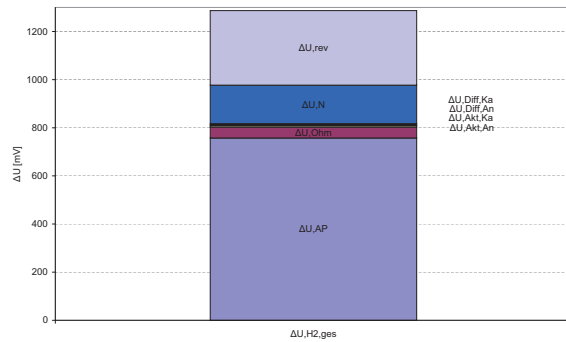


ABBILDUNG 6.28: H_2 -Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

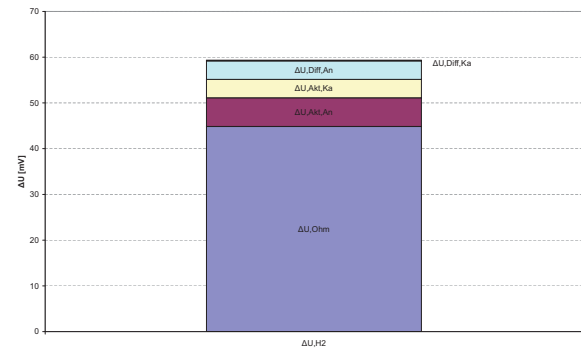


ABBILDUNG 6.29: H_2 -MEA-Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

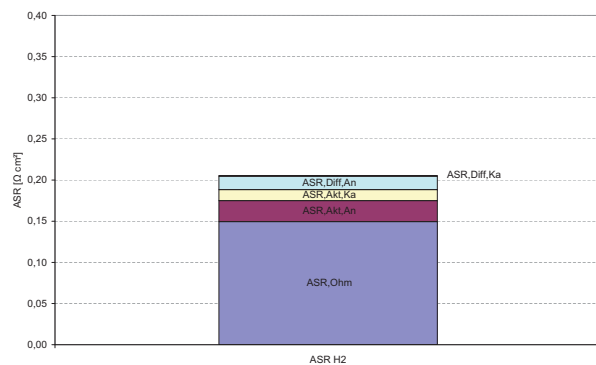


ABBILDUNG 6.30: H_2 -MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

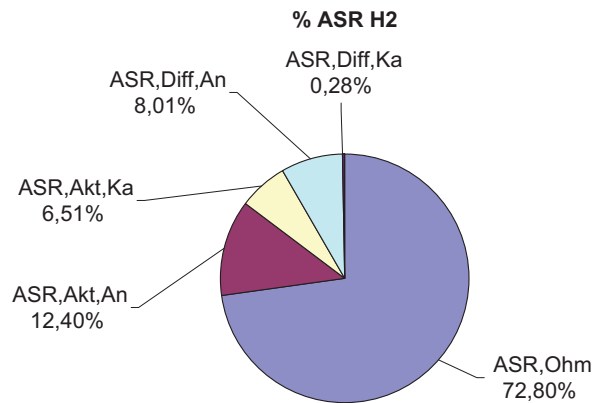


ABBILDUNG 6.31: Prozentuale Aufteilung H_2 -MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

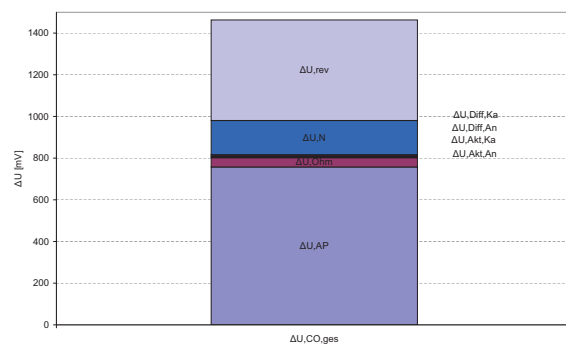


ABBILDUNG 6.32: CO -Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

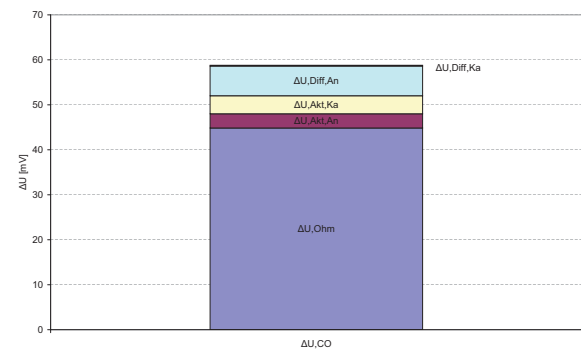


ABBILDUNG 6.33: CO -MEA-Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

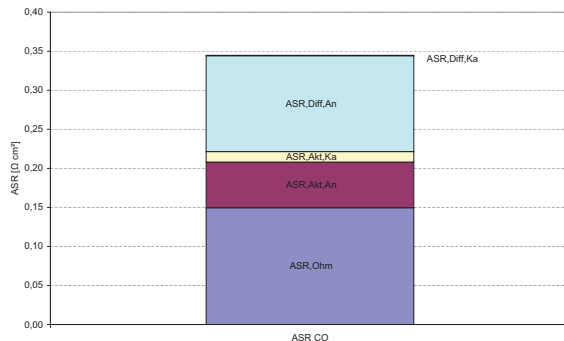


ABBILDUNG 6.34: CO-MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

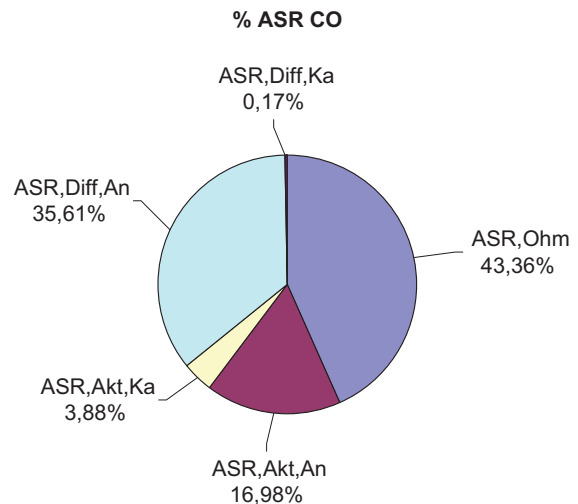


ABBILDUNG 6.35: Prozentuale Aufteilung CO-MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

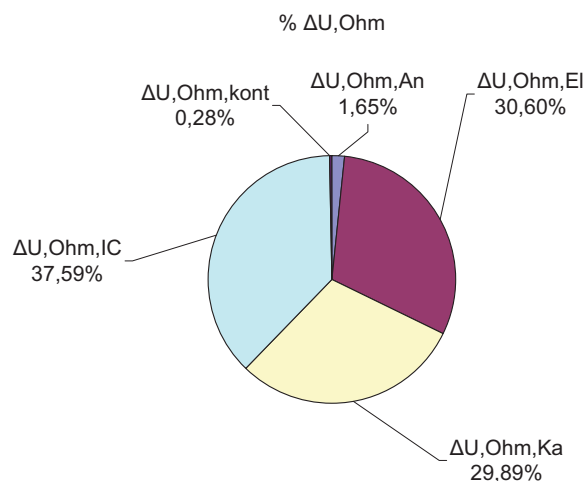


ABBILDUNG 6.36: Prozentuale Aufteilung der Ohmschen Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR im Auslegungs-Arbeitspunkt

Die Zellspannung von $0,757\text{V}$ als Arbeitspunkt auf der $U - j_m$ -Kennlinie für $j_m = 3000\text{A}/\text{m}^2$ bei gegebenen Randbedingungen ergibt sich aus den Heizwertspannungen der elektrochemischen H_2 -Oxidation (Abbildung 6.28) und CO-Oxidation (Abbildung 6.32) reduziert um die oben aufgeführten Überspannungen (vergl. Abbildung 2.5). Den größten Anteil haben dabei die reversible Standardüberspannung sowie die Nernst-Überspannung. Die Überspannungen, dargestellt in den Abbildungen 6.29 und 6.33, die den Vorgängen in den Elektroden und der Membran zugeordnet sind, bewirken aufgrund der relativ niedrigen Stromdichte von $3000\text{A}/\text{cm}^2$ mit ca. 60mV nur eine geringe Reduzierung der Zellspannung. Der Spannungsabfall bedingt durch die ohmschen Widerstände der Elektronen- und Ionen-durchflossenen Funktionsschichten, welcher für H_2 - und CO-Oxidation identisch ist, hat dabei mit ca. 45mV den größten Anteil. Bedingt durch die kaskadierte Struktur bzw. elektrisch serielle Verschaltung der Einzelzellen und der damit verbundenen vergleichsweise langen Stromwege, ist der Spannungsabfall in der Interkonnect-Struktur am höchsten, gefolgt von Elektrolyt und Kathode (siehe Abbildung 6.36). Werden die Überspannungen, wie in den Abbildungen 6.30 und 6.34 gezeigt, in flächenspezifische Widerstände (ASR) umgerechnet, ergibt sich ein differenziertes Bild: Die ohmschen Widerstände haben immer noch einen großen Einfluss, vor allem bei der CO-Umsetzung spielen aber die Diffusions- und Aktivierungs- bzw. Durchtrittswiderstände der Anode eine entscheidende Rolle. Der auf die CO-Umsetzung bezogene ASR liegt mit ca. $0,35\Omega\text{cm}^2$ deutlich über den ca. $0,2\Omega\text{cm}^2$ der H_2 -Umsetzung. Aus

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

dieser Differenz resultieren aufgrund der für die beiden elektrochemischen Oxidationsreaktionen identischen Zellspannung die mit $j_{H_2} = 2461,44 A/cm^2$ und $j_{CO} = 538,56 A/cm^2$ stark unterschiedlichen Stromdichten. Um den Einfluss der Randbedingungen wie Temperatur und Brenngasumsatzgrad sowie höherer Stromdichten, das heißt einem auf der $U - j_m$ -Kennlinie weiter nach rechts verschobenen Arbeitspunkt, zu untersuchen, erfolgt eine zweite Simulation mit Werten aus [ULWIT10]. Die folgenden Abbildungen zeigen Größe und Aufteilung des ASR und der Überspannungen für die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid für den Arbeitspunkt mit $j_m = 8000 A/m^2$, $U_f = 0,8$ und $T_{SOFC} = 923,15 K$. In den Abbildungen 6.37 und 6.41 ist zu erkennen, dass mit der Absenkung der Zelltemperatur und des Brenngasumsatzgrades eine Reduzierung der reversiblen Standardüberspannung sowie der Nernst-Überspannung einhergeht. Die mit $0,456 V$ deutlich niedrigere Zellspannung resultiert aus den durch die Stromdichteerhöhung bedingten, mit ca. $425 mV$ deutlich höheren Elektroden- und Elektrolyt-bezogenen Überspannungen. Die ohmschen Überspannungen, allen voran der ohmsche Spannungsverlust des Elektrolyten, haben dabei den größten Anteil (siehe Abbildung 6.45). Mit den Überspannungen steigen ebenfalls die ASR-Werte mit ca. $0,6 \Omega cm^2$ für die H_2 -Umsetzung (Abbildung 6.39) und ca. $0,9 \Omega cm^2$ für die CO -Umsetzung (Abbildung 6.43) stark an, wobei vor allem bei der CO -Umsetzung der Aktivierungs- bzw. Durchtrittswiderstand der Anode den größten Anteil hat. Die resultierenden Stromdichten sind mit $j_{H_2} = 6123,43 A/cm^2$ und $j_{CO} = 1876,56 A/cm^2$ erneut stark unterschiedlich.

Unter Verwendung der ermittelten Überspannungen und deren Aufteilung bietet sich die Möglichkeit der Optimierung der Zelle. Beispielsweise können die Spannungsverluste bedingt durch die ohmschen Widerstände der Funktionsschichten durch eine Anpassung der Geometrie, wie die Verkürzung der Stromwege in der Innterconnect-Struktur, reduziert werden.

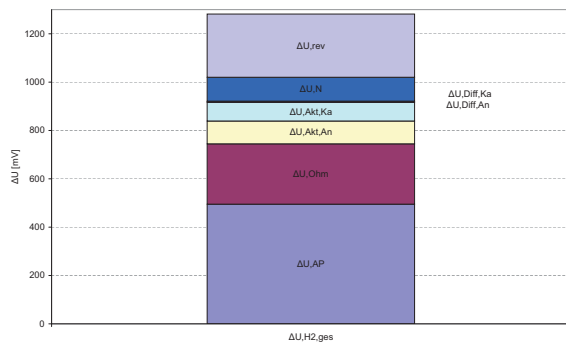


ABBILDUNG 6.37: H_2 -Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei $8000 A/m^2$ und $923,15 K$ (Test2)

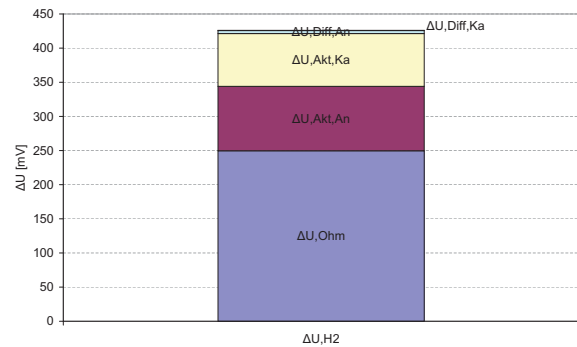


ABBILDUNG 6.38: H_2 -MEA-Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei $8000 A/m^2$ und $923,15 K$ (Test2)

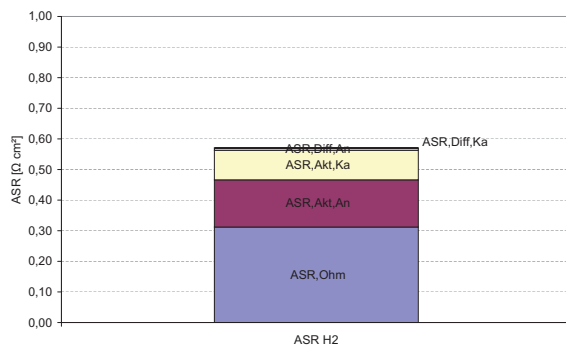


ABBILDUNG 6.39: H_2 -MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei $8000 A/m^2$ und $923,15 K$ (Test2)

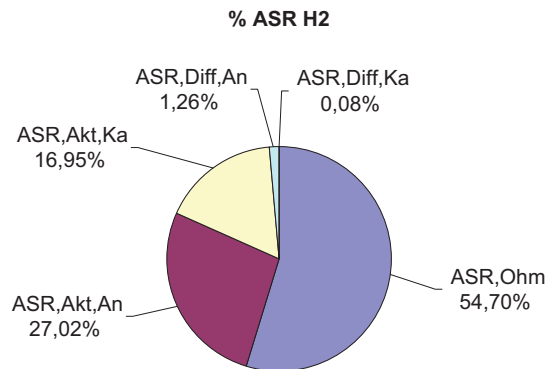


ABBILDUNG 6.40: Prozentuale Aufteilung H_2 -MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei $8000 A/m^2$ und $923,15 K$ (Test2)

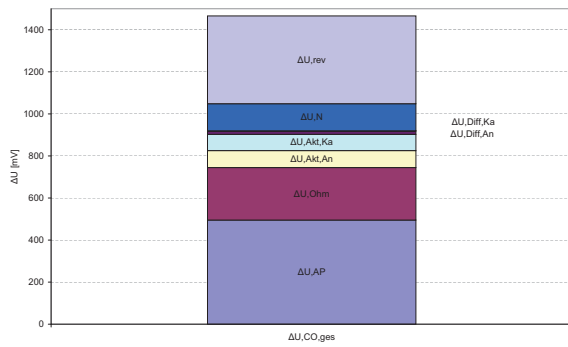


ABBILDUNG 6.41: CO-Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei 8000 A/m^2 und 923, 15K (Test2)

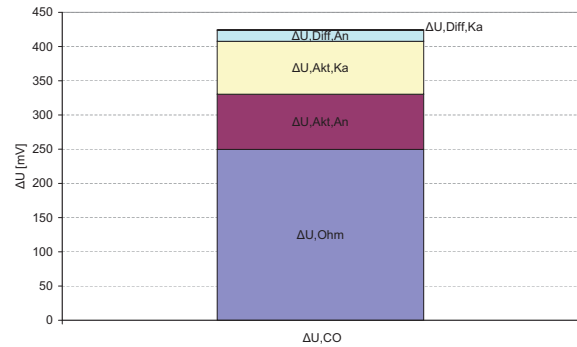


ABBILDUNG 6.42: CO-MEA-Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei 8000 A/m^2 und 923, 15K (Test2)

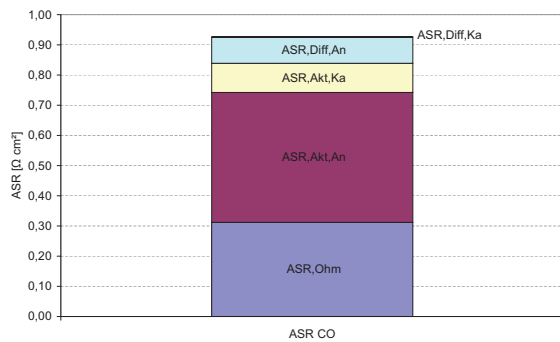


ABBILDUNG 6.43: CO-MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei 8000 A/m^2 und 923, 15K (Test2)

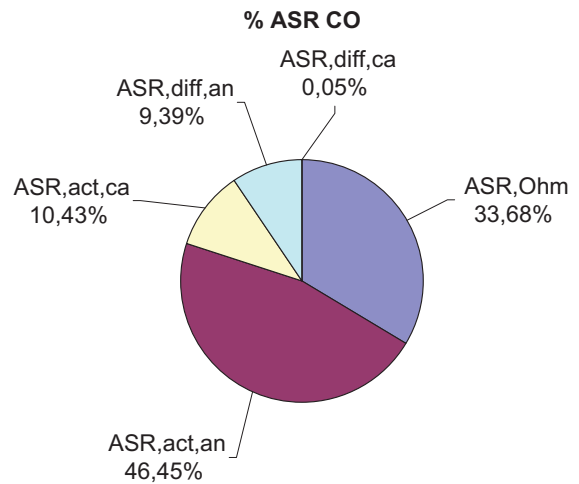


ABBILDUNG 6.44: Prozentuale Aufteilung CO-MEA-ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei 8000 A/m^2 und 923, 15K (Test2)

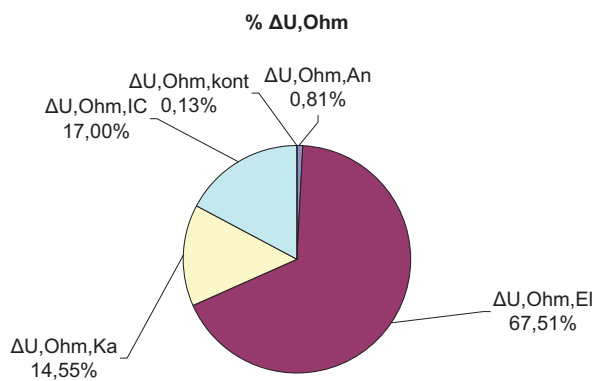


ABBILDUNG 6.45: Prozentuale Aufteilung der Ohmschen Überspannungen der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle mit AAGR bei 8000 A/m^2 und 923, 15K (Test2)

6.2.4.2 Betriebskennlinien und -felder

Die Spannungsdifferenz zwischen der Heizwertspannung und der am Arbeitspunkt anliegenden Zellspannung resultiert aus den im vorangegangenen Kapitel 6.2.4.1 detailliert untersuchten Überspannungen, welche die bei der elektrochemischen Oxidation von H_2 und CO auftretenden elektrischen und elektrochemischen Verluste quantifizieren. Um die Zelle nicht durch Überhitzung zu zerstören, muss diese thermische Verlustleistung neben der elektrischen Nutzleistung aus der SOFC abgeführt werden. Das Verhältnis zwischen elektrischer Nutzleistung und thermischer Verlustleistung ist entscheidend für die Auslegung sowie die Betriebsparameter des Systems und hängt wiederum von der Auslegung und den Betriebsparametern der Brennstoffzelle ab. Zur Aufnahme bzw. Abführung der Verlustleistung kommen die beiden Medien Luft und Brenngas, eine integrierte endotherme Reformierung sowie der Wärmeverlust des Stacks an die Umgebung in Frage. Die Aufteilung der zugeführten chemischen Energie nach der elektrochemischen Umwandlung des Brennstoffs für die in Abbildung 6.26 dargestellten CH_4 -betriebenen DIR-SOFC-Einzelzelle ohne AAGR ist in Abbildung 6.46 dargestellt: Von den 1349,5 W durch das Brenngas zugeführter chemischer Leistung werden in der Zelle 53,36% in elektrische Leistung umgewandelt. Aufgrund des Brenngasnutzungsgrades von 90% werden 10% der zugeführten chemischen Leistung nicht umgewandelt und verlassen die Zelle in Form von nicht genutztem Brenngas. Die restliche zugeführte chemische Leistung wird in thermische Verlustleistung umgewandelt und wird mit 21,7% zu einem großen Teil nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe für die Zell-interne endotherme Reformierung des Methans genutzt oder über Luft und Brenngas abgeführt, welche sich trotz geringem Luftüberschuss dadurch nur moderat erhitzen. Im Optimalfall würde die Verlustleistung nahezu dem Wärmebedarf der Reformierung entsprechen, was nur zu einer minimalen Erhitzung der Gase und damit einer sehr homogenen Temperaturverteilung über die Zelle führen würde. Um sich diesem Fall anzunähern, können entweder Brennstoffe mit hohem Reformierungswärmebedarf eingesetzt werden, oder der elektrische Zellwirkungsgrad muss beispielsweise durch die Reduzierung des ASR, z.B. durch die Verwendung eines sehr dünnen Elektrolyten, und der Stromdichte, entsprechend erhöht werden.

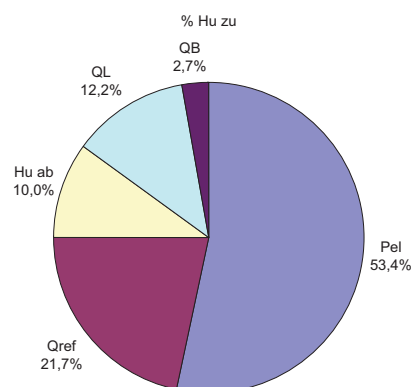


ABBILDUNG 6.46: Aufteilung der zugeführten chemischen Leistung der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

Um die Betriebseigenschaften der in Abbildung 6.26 dargestellten SOFC-Einzelzelle ohne AAGR mit dem Ziel der Ermittlung einer vor allem bezüglich elektrischem Wirkungsgrad optimalen Auslegung und Betriebsparameter zu analysieren, werden im Folgenden der Einfluss von Zellgeometrie (beispielhaft anhand der Zelllänge), Stromdichte, Betriebsdruck und -temperatur, Brenngasnutzungsgrad, Luftüberschuss und OCR auf Zellspannung, ASR, Lufttemperaturzunahme und schließlich elektrischer Wirkungsgrad untersucht³.

Die vorangegangenen ASR-Untersuchungen haben gezeigt, dass der ohmsche Widerstand und damit über die Stromwege auch der Aufbau sowie die geometrischen Abmessungen der Zelle einen entscheidenden Einfluss auf die Betriebseigenschaften der Zelle hat. Um das Auslegungsziel eines möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrades bei moderater elektrischer Leistungsdichte als guten Kompromiss für eine stationäre Anlage zu erreichen, wird beispielhaft die Zelllänge, d.h. die Länge einer Kaskade $l_{Kaskade}$, variiert. Diese hat aufgrund des kaskadierten Design bzw. der in Strömungsrichtung der Gase seriell verschalteten Einzelzellen einen wesentlichen Einfluss auf den Stromweg. Bezüglich ohmscher Widerstand und Spannungs- bzw. Leistungsge-
winn durch Kaskadierung wäre eine möglichst kurze Zelle optimal, was u.a. fertigungstechnisch zu Problemen führt. Der Einfluss der Länge einer Kaskade bzw. einer Einzelzelle auf die Zellspannung ist in Abbildung 6.47 und auf den ASR in Abbildung 6.48 dargestellt. Für die gewählten Randbedingungen ($j_m = 3000 A/m^2$,

³Die Variation der Parameter wird aus numerischen Gründen ohne die AAGR-Rückkopplung durchgeführt.

$U_f = 0,9$, $T_{SOFC} = 1073,15K$, $\lambda = 3,5$) sind die Spannungsverluste bis zu einer Länge von ca. $2,5cm$ noch moderat, weswegen diese für die Auslegung des Stapels gewählt wurde.

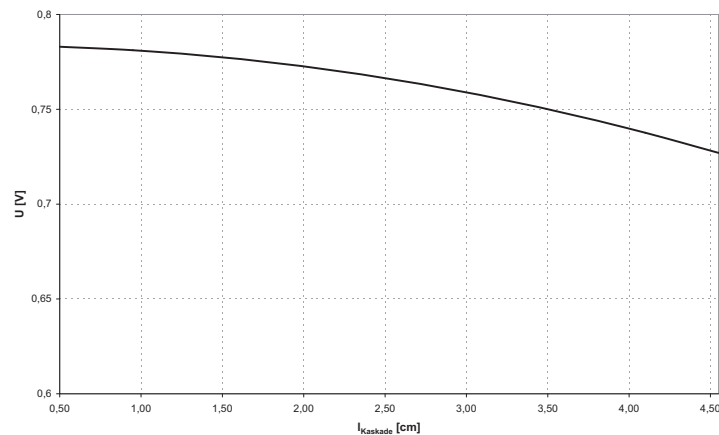


ABBILDUNG 6.47: Zellspannung der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR in Abhängigkeit der Kaskadenlänge

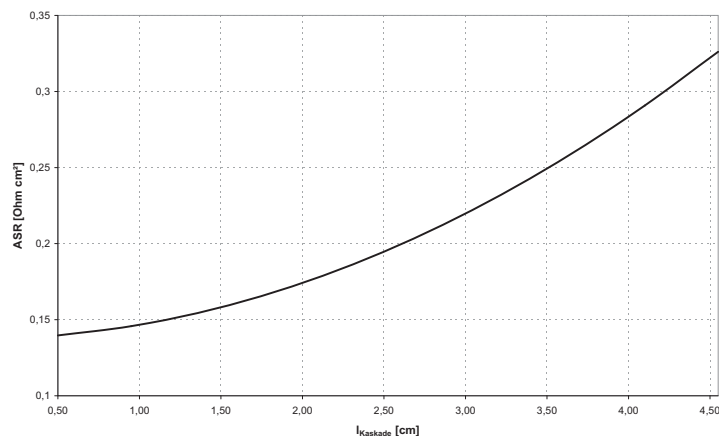


ABBILDUNG 6.48: ASR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR in Abhängigkeit der Kaskadenlänge

Um die elektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften der Einzelzelle in Abbildung 6.26 zu ermitteln, werden Abhängigkeit von Spannung und ASR von Stromdichte, Betriebsdruck- und temperatur sowie dem OCR am Eintritt der Zelle untersucht und im Folgenden dargestellt. In Abbildung 6.49 ist der Verlauf der Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte für die gewählten Randbedingungen ($U_f = 0,9$, $T_{SOFC} = 1073,15K$, $\lambda = 3,5$) dargestellt (vergl. Abbildung 2.5): Der Spannungsabfall im Bereich kleiner Stromdichten ist bedingt durch die sogenannten Elektrodenaktivierungsverluste, welche im Stromdichte-abhängigen ASR-Verlauf in Abbildung 6.52 durch einen starken Anstieg des ASR zu erkennen sind. Im Bereich mittlerer Stromdichten bleibt der ASR bei leicht sinkenden Werten nahezu konstant, weswegen die Spannung dem Ohmschen Gesetz folgenden linear abnimmt. Aufgrund der Diffusionsverluste bzw. Stofftransportbegrenzungen steigt der ASR ab einer Stromdichte von ca. $2900 A/m^2$ wieder stark an, was ab einer Stromdichte von ca. $3200 A/m^2$ zu einem rapiden Abfall der Zellspannung führt. Weiterhin ist in Abbildung 6.49 zu erkennen, dass eine Druckerhöhung, in diesem Fall von $0,11 MPa$ auf $0,5 MPa$ zu einer Parallelverschiebung der $U - j_m$ -Kennlinie zu leicht höheren Zellspannungen führt. Ob dieser Spannungs- und damit Wirkungsgradgewinn im späteren System ebenfalls zu einer Wirkungsgradsteigerung führt, hängt von der für die Druckerhöhung benötigten Verdichterleistung ab. Der Temperatureinfluss auf die Zellspannung, dargestellt in 6.50, ist wie in Abbildung 6.52 zu erkennen, mit der Temperaturabhängigkeit z.B. der Leitfähigkeit des Elektrolyten und damit dem ASR gekoppelt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt mit höheren Temperaturen zu, weswegen der ASR abnimmt. Dieser Einfluss kommt vor allem bei größeren Stromdichten zur Geltung. Bei kleineren Stromdichten überwiegt die Tatsache, dass Ruhe- und Nernstspannung mit höheren Temperaturen abnimmt. Wie in Abbildung

6.51 zu erkennen, führen hohe OCR aufgrund der zunehmenden Verdünnung des Brenngases ebenfalls zu einer Absenkung der Nernstspannung und damit, wie in Abbildung 6.54 zu erkennen, zu einer Reduzierung von elektrischem Zell- und Systemwirkungsgrad. Der Einfluss des OCR auf den ASR ist, wie in Abbildung 6.53 zu sehen, eher gering. Bei Systemen mit AAGR führt eine Erhöhung des OCR und damit verbunden die Erhöhung des rezirkulierten Anodenabgasstroms zumindest im Bereich niedriger Brenngasnutzungsgrade aufgrund der rezirkulierten Brenngase zu einer Steigerung des Brenngaspartialdrucks in der SOFC und damit zu einer Anhebung der Nernstspannung und des elektrischen Wirkungsgrades.

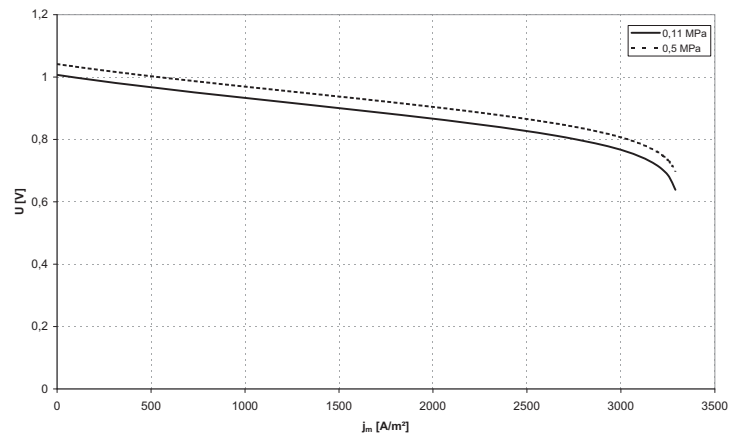


ABBILDUNG 6.49: U - j_m -Kennlinie der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR (Druckeinfluss)

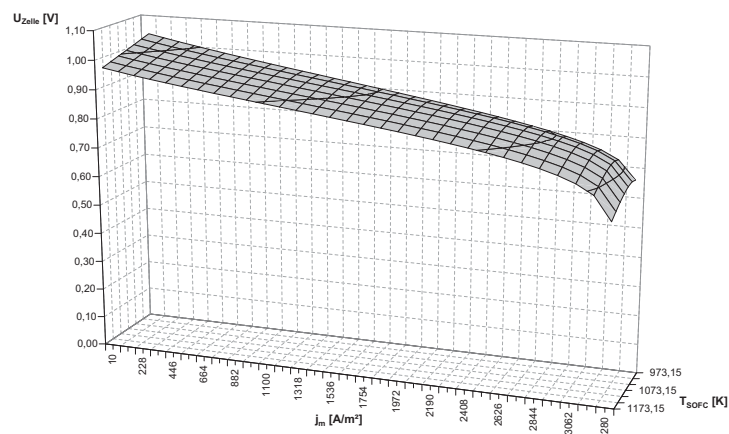


ABBILDUNG 6.50: U - j_m -Kennlinie der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR (Temperatureinfluss)

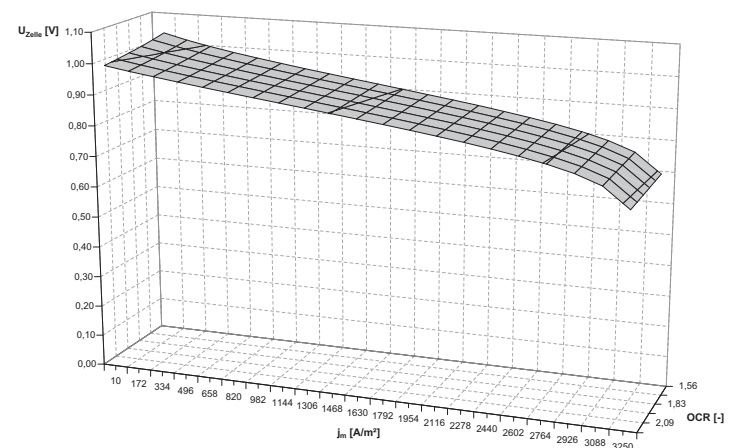


ABBILDUNG 6.51: U - j_m -Kennlinie der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR (OCR-Einfluss)

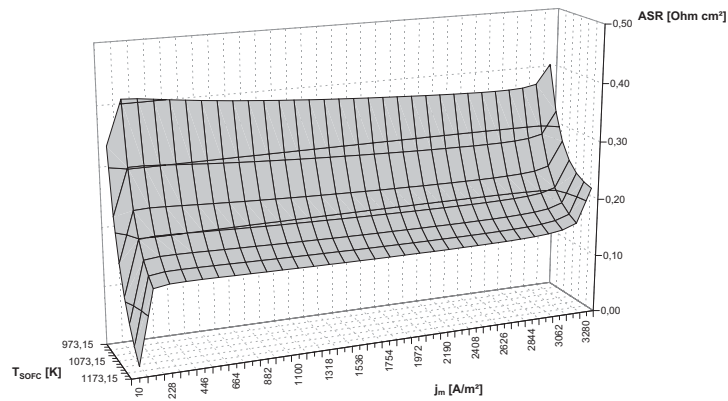


ABBILDUNG 6.52: ASR- j_m -Kennlinie der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR (Temperatureinfluss)

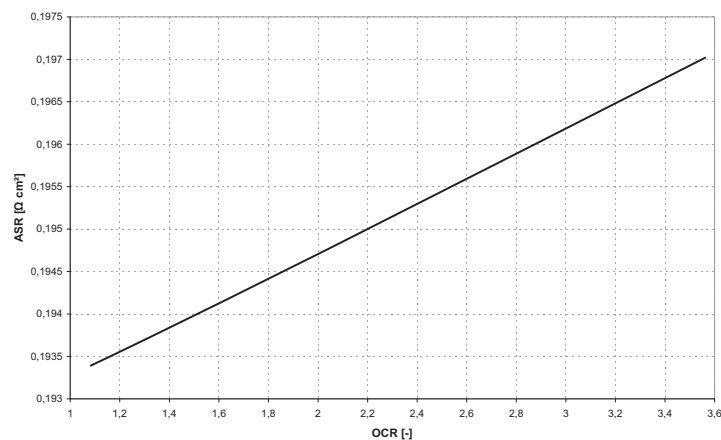


ABBILDUNG 6.53: ASR-OCR-Kennlinie der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle CH_4 ohne AAGR

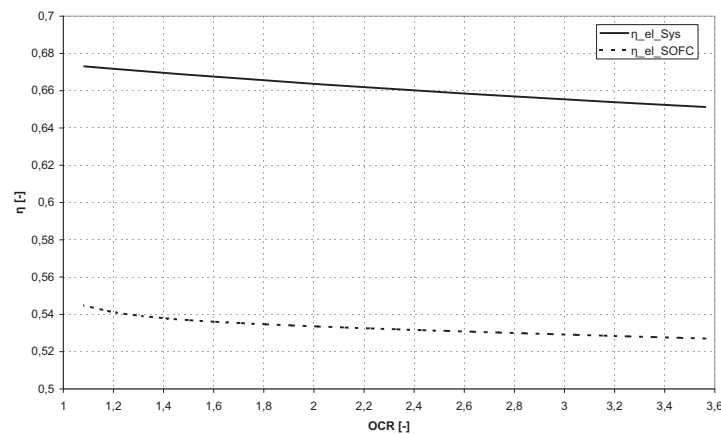


ABBILDUNG 6.54: Verlauf von η_{el} über OCR der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

Der Einfluss von Brenngasumsatzgrad und Luftüberschuss auf den elektrischen Wirkungsgrad der Zelle und der Temperaturzunahme der Luft ist für die Randbedingungen $j_m = 3000 \text{ A/m}^2$ und $T_L^e = 973,15 \text{ K}$ in den Abbildungen 6.55 und 6.56 gezeigt: Der elektrische Wirkungsgrad steigt mit zunehmendem Brenngasnutzungsgrad an und verringert sich ab ca. 90% Nutzungsgrad aufgrund der dann verstärkt auftretenden Diffusionsverluste wieder. Der Luftüberschuss hat bei niedrigen Umsatzgraden nur einen geringen Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad. Dies ändert sich deutlich bei hohen Brenngasnutzungsgraden: Zusätzlich zu den

6.2 Untersuchung von Systemkomponenten

Spannungsverlusten aufgrund des nur noch geringen Brenngaspartialdrucks reduziert sich die Nernstspannung durch den mit dem Luftüberschuss absinkenden Sauerstoffpartialdruck. Abnehmender Wirkungsgrad und reduzierte Kühlluft führen dann zu erheblicher Lufttemperaturzunahme über der Zelle.

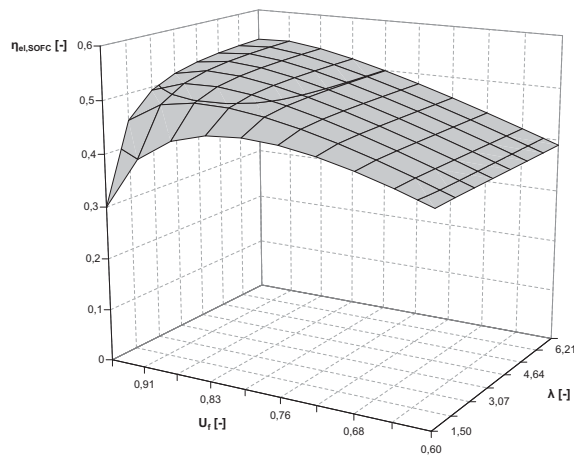


ABBILDUNG 6.55: Verlauf von $\eta_{el,SOFC}$ über U_f und λ der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

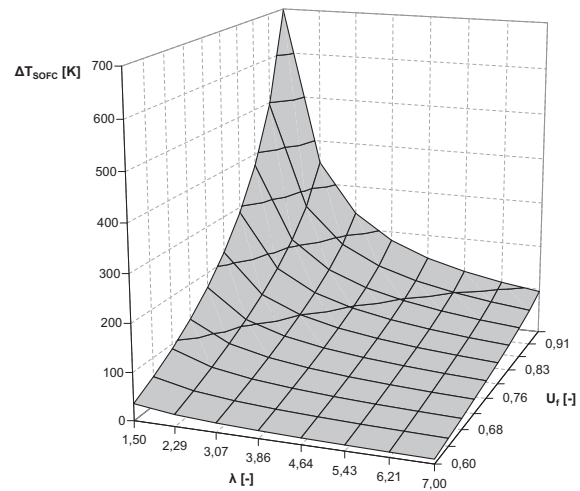


ABBILDUNG 6.56: Verlauf von ΔT_{SOFC} über U_f und λ der CH_4 betriebene SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

Für die Randbedingungen $T_L^e = 973,15K$, $T_{SOFC} = 1073,15K$ und variablem Luftüberschuss sind die Verläufe von elektrischem Gesamtwirkungsgrad und elektrischer Leistungsdichte der Verschaltung in Abbildung 6.26 über Stromdichte und Brenngasnutzungsgrad in den Abbildungen 6.57 und 6.58 dargestellt: Der elektrische Gesamtwirkungsgrad fällt mit zunehmender Stromdichte linear ab. Aufgrund des variablen und somit in dieser Richtung steigenden Luftüberschusses und dem entsprechend dem jeweiligen Brenngasnutzungsgrad zugeführten Brenngases stößt die Zelle nicht an Stofftransportbegrenzungen. Mit zunehmendem Brenngasnutzungsgrad steigt der elektrische Gesamtwirkungsgrad zunächst an, bis er ab einem Nutzungsgrad von ca. 90% wieder abfällt. Dieses Verhalten ist bei hohen Stromdichten ausgeprägter. Die Leistungsdichte steigt hingegen mit zunehmender Stromdichte und sinkendem Brenngasnutzgrad und der damit verbundenen Spannungszunahme im Arbeitspunkt an.

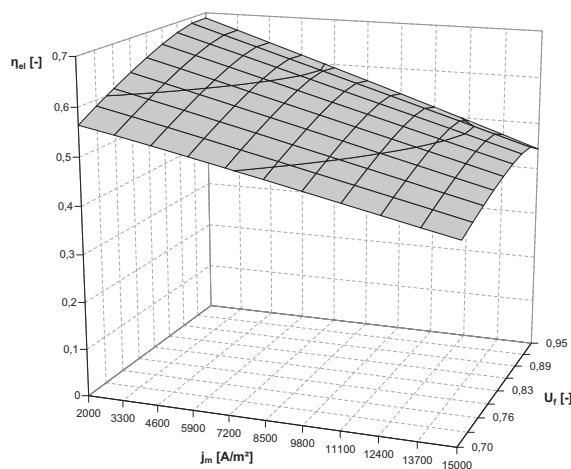


ABBILDUNG 6.57: Verlauf von η_{el} über j_m über U_f der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

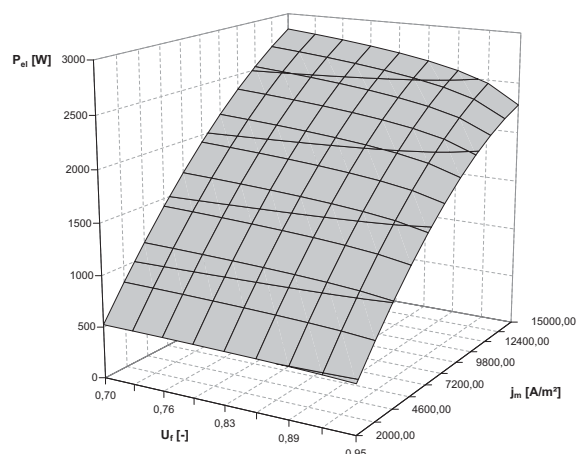


ABBILDUNG 6.58: Verlauf von P_{el} über j_m über U_f der CH_4 betriebenen SOFC-Einzelzelle ohne AAGR

6.2.5 Luftvorwärmer

Die Simulation des Luftvorwärmers zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.3.1 beschriebenen, in das Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft anhand des in dem SOFC-System mit direkt interner Reformierung von Erdgas ohne CO₂-Abscheidung mit einer elektrischen Leistung von ca. 500W, dargestellt in Abbildung 6.102, eingesetzten Plattenwärmeübertragers. Relevante Parameter sind die Massenströme, deren Strömungsrichtung und die Gaszusammensetzungen auf der heißen und kalten Seite, der Aufbau und die geometrischen Abmessungen der Wärmeübertragerplatten inkl. Kanälen sowie deren Eigenschaften bezüglich Wärmeübertragung, die Eintrittstemperaturen bzw. Temperaturdifferenzen sowie die Druckverluste. Für den Einsatz in einem SOFC-System werden optimaler Betriebspunkt und Auslegung des Luftvorwärmers charakterisiert durch eine möglichst hohe Wärmeübertragung bei minimaler Wärmeübertragungsfläche, d.h. kompakter Bauweise und geringem Druckverlust.

Die Modellvalidierung erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung unter Verwendung von GateCycle [Gig01], einem Programmsystem zur Simulation von thermischen Kraftwerkskreisläufen (siehe [HSO⁺11]), sowie über den Vergleich mit der Literatur (z.B. [Wag93], [MN07]).

Die für die Simulation des Luftvorwärmers in ENBIPRO implementierte, aus dem in Abbildung 6.102 dargestellten SOFC-Kreislauf entnommenen Schaltung, ist in Abbildung 6.18 gezeigt: Der Aufbau (siehe Abbildungen 4.54 und 5.7) entspricht einem im Gegenstrom betriebenen metallischen (Crofer 22 APU) Plattenwärmeübertrager mit Kanalstruktur (Modelldaten siehe Kapitel 5.6). Die bereits verdichtete Luft wird mit den nachverbrannten heißen SOFC-Abgasen auf SOFC-Eintrittstemperatur vorgewärmt. Ziel der Simulation ist die Ermittlung der Wärmeübertragungseigenschaften der gegebenen Plattenstruktur sowie die Bestimmung der notwendigen Wärmeübertragungsfläche bei gegebenen Massenströmen und Gaseintrittstemperaturen sowie der Temperaturdifferenz zwischen Abgaseintritt und Luftaustritt. Das Vorgehen entspricht demnach dem in Kapitel 6.1 beschriebenen ENBIPRO-Anwendungsfall der stationären Auslegungs- bzw. Volllastrechnung (siehe Abb. 6.2), bei dem die Geometrie (z.B. Größe der Heizflächen eines Wärmeübertragers) der Komponente einer energietechnischen Anlage für gegebene Rand- bzw. Betriebsbedingungen, wie Temperaturen und Massenströme, als sogenannte inverse Problemstellung (siehe Abb. 6.3) berechnet wird. Die maximalen Abmessungen der Platten sind aufgrund des in Abbildung 4.47 skizzierten planaren Systemaufbaus durch die Grundabmessungen der SOFC gegeben. Neben der Kanallänge kann somit im Wesentlichen die Anzahl der Platten zur Erzielung der entsprechenden Wärmeübertragungsfläche variiert werden.

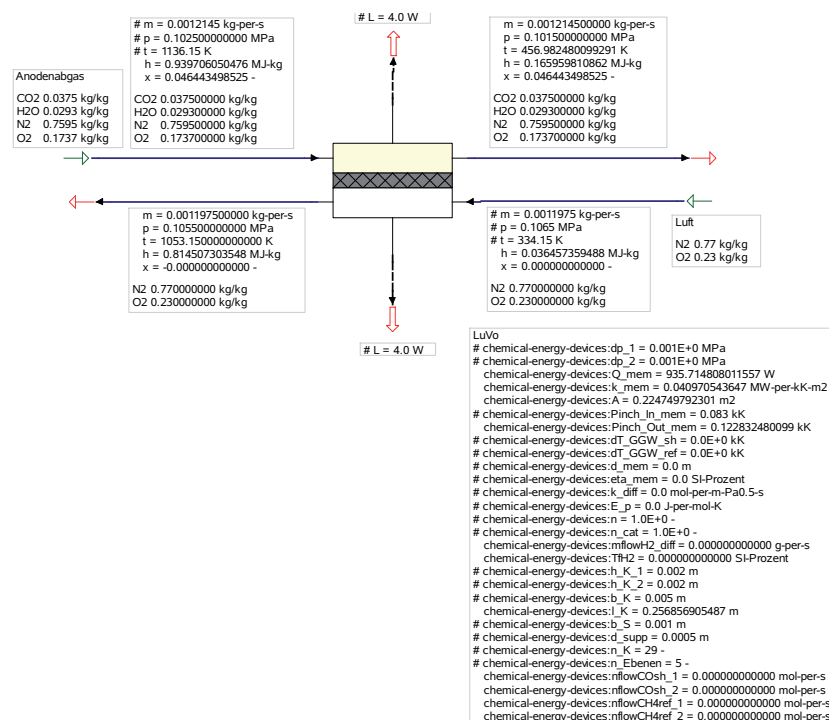


ABBILDUNG 6.59: Platten-Luvo für Erdgas-SOFC-System mit Nachverbrennung

Zur Ermittlung eines möglichst optimalen Verhältnisses zwischen Luftvorwärmung bzw. SOFC-Eintrittstemperatur

und dazu notwendiger Wärmeübertragungsfläche wird in der folgenden Abbildung die Temperaturdifferenz zwischen Abgaseintritt und Luftaustritt variiert und die jeweilige Wärmeübertragungsfläche berechnet: Ab einer Temperaturdifferenz von ca. 80K kann ein entsprechend kompakter Luftvorwärmer realisiert werden. Dieser Wert entspricht in etwa den durch die SOFC bzw. das System vorgegeben Randbedingungen (Austrittstemperatur Brennkammer, Eintrittstemperatur SOFC).

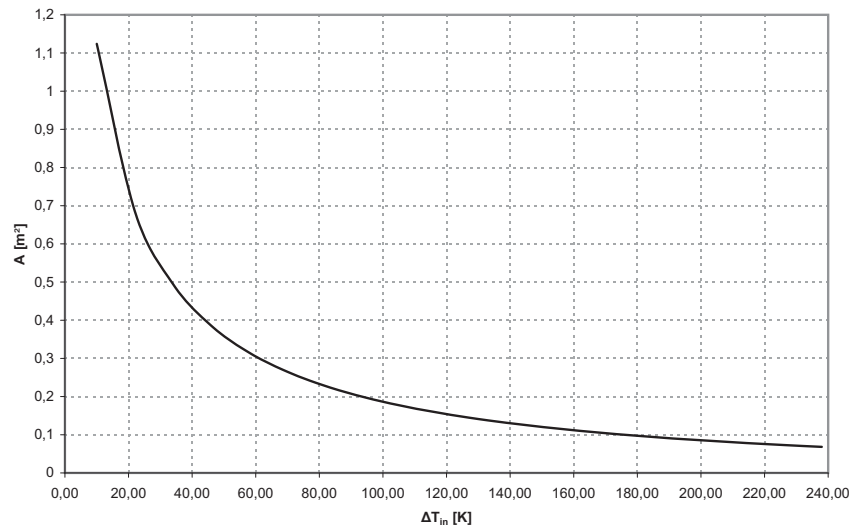


ABBILDUNG 6.60: Wärmeübertragungsfläche Platten-LuVo in Abhängigkeit von ΔT_{ein}

6.2.6 Hotbox

Die Simulation der thermischen Isolierung des Systemmoduls (Hotbox) zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.3.3 beschriebenen, in das Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft anhand des SOFC-Systems mit direkt interner Reformierung (DIR) von Methan ohne CO_2 -Abscheidung mit einer elektrischen Leistung von ca. 500W, dargestellt in Abbildung 6.67. Relevante Parameter sind die Medien sowie deren Temperaturen an Innen- und Außenseite der Isolierung, die geometrische Form der Isolierung, die Isolierungsstärke sowie die Eigenschaften des Isolierungsmaterials bezüglich Wärmeübertragung. Für den Einsatz in einem SOFC-System wird die optimale Auslegung der Hotbox charakterisiert durch einen möglichst geringen Verlustwärmestrom an die Umgebung sowie geringen Außenoberflächentemperaturen bei gleichzeitig minimaler Isolierungsstärke und damit einer minimal möglichen Außenoberfläche resultierend in einem kompakten Systemaufbau.

Die Validierung des Hotbox-Modells erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung (siehe [HSO⁺11]) über den Vergleich mit entsprechenden Messwerten und Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [Spi01], [Pet03], [Spi04], [Hol05], [Kat11]).

Die für die Simulation der Hotbox in ENBIPRO implementierte Schaltung ist in Abbildung 6.61 dargestellt: Die würfel- bzw. quaderförmig aufgebaute Hotbox (siehe Abb. 5.20), bestehend aus dem mikroporösen Hochtemperaturisolationmaterial Porextherm-WDS (Modelldaten siehe Kapitel 5.3.3), umschließt das gesamte in Abbildung 4.47 gezeigte Systemmodul bestehend aus SOFC, Luftvorwärmer, Nachbrennkammer und AAGR-Ebene (die Gehäuseumspehlung wurde in dieser Simulation nicht berücksichtigt). Die Innenabmessung der Hotbox ist durch das Systemmodul gegeben und resultiert aus einer ersten Abschätzung aufbauend auf den Auslegungen der Einzelkomponenten. Ziel der Simulation ist die Ermittlung des geometrieabhängigen Verlustwärmestroms durch die Isolationsschicht sowie der Temperatur der Außenoberfläche der Isolierung.

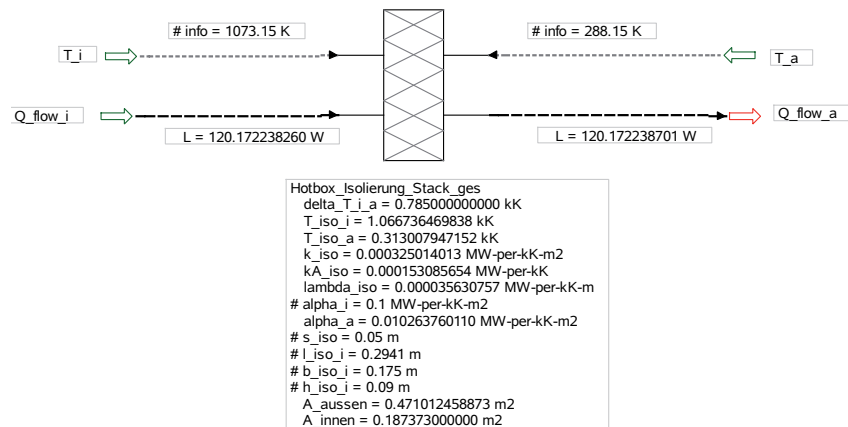
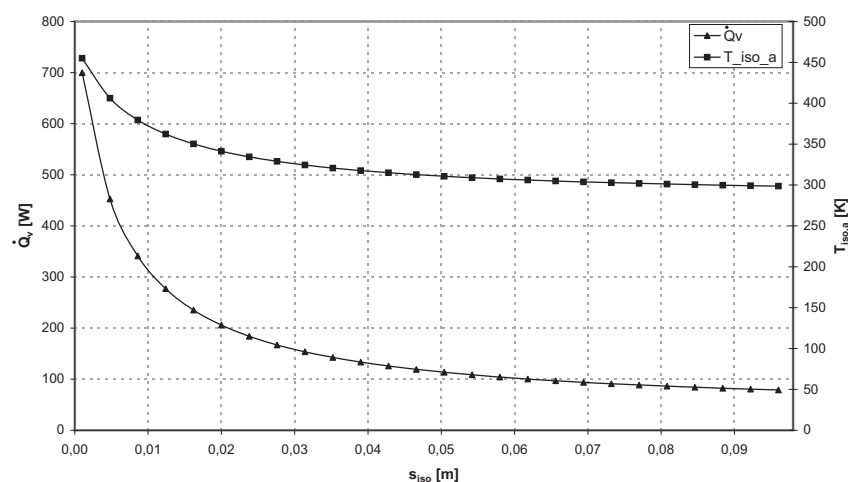


ABBILDUNG 6.61: Thermische Isolierung SOFC-Systemmodul (Hotbox)

Zur Ermittlung der optimalen Isolationsstärke in Bezug auf minimale thermische Verluste und kompakten Systemaufbau wird diese variiert. Die in der folgenden Abbildungen dargestellten resultierenden Verläufe zeigen, dass sowohl der Verlustwärmestrom als auch die Außenoberflächentemperatur der Isolierung ab einer Isolationsstärke von ca. $0,04\text{m}$ auf ein akzeptables Niveau abfallen und eine weitere Zunahme der Schichtdicke nur noch geringe Auswirkungen mit sich bringt. Der maximal zulässige Verlustwärmestrom wird über die thermische Selbsterhaltung des Systems definiert. Zur weiteren Minimierung der thermischen Verluste können, wie in Abb. 4.47 gezeigt, mehrschichtige Isolationssysteme zum Einsatz kommen.

ABBILDUNG 6.62: Hotbox-Verlustwärme \dot{Q}_V in Abhängigkeit von $T_{iso,a}$ und s_{iso}

6.2.7 Injektor

Die simulative Untersuchung des Injektors zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und wichtiger Einflussgrößen in Bezug auf den Betrieb in SOFC-Systemen sowie zur Validierung des in Kapitel 5.22 beschriebenen, in das Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO implementierten, mathematischen Modells, erfolgt beispielhaft anhand des in dem SOFC-System mit Reformierung von Propan ohne CO_2 -Abscheidung mit einer elektrischen Leistung von ca. 500W , dargestellt in Abb. 6.69, eingesetzten Injektors. Relevante Parameter sind die Massenströme auf Treib- und Saugseite, deren Zusammensetzungen, Temperaturen und Drücke sowie die Injektor-Effizienz, welche die strömungsmechanische und thermodynamische Güte beschreiben (siehe Modell Kapitel 5.22). Für den Einsatz in einem SOFC-System werden optimaler Betriebspunkt und Auslegung des Injektors charakterisiert durch einen hohen rezirkulierten Saugmassenstrom bei entsprechender Druckerhöhung zur Überwindung der Systemdruckverluste.

Die Validierung des Injektor-Modells erfolgte im Rahmen der ENBIPRO-Entwicklung (siehe [HSO⁺11]) über den Vergleich mit entsprechenden Messwerten und Simulationsergebnissen aus der Literatur (z.B. [FBM06], [Fin05], [Tis09]).

Die für die Simulation des Injektors in ENBIPRO implementierte Schaltung ist in Abbildung 6.63 dargestellt: Der, in dem in Abbildung 6.69 gezeigten SOFC-System, eingesetzte Injektor dient der Teilrezirkulation des Anodenabgases (AAGR) für die Reformierung des Brenngases Propan, welches aufgrund des hohen Speicherdrucks von Propangasflaschen als Treibgas zum Einsatz kommt. Um bei der durch den Systemdruckverlust vorgegebenen Druckerhöhung einen ausreichenden Anodenabgasmassenstrom rezirkulieren zu können, wird das Treibgas Propan mittels des heißen Anodenabgases zunächst vorgewärmt und damit das Saugmedium abgekühlt. Neben den Massenströmen und Drücken an den Injektoreintritten haben vor allem die Temperaturen einen wesentlichen Einfluss auf den erreichbaren Injektorwirkungsgrad, welcher je nach Ausführung und Leistungsklasse maximal in der Größenordnung von 20% liegt [Tis09].

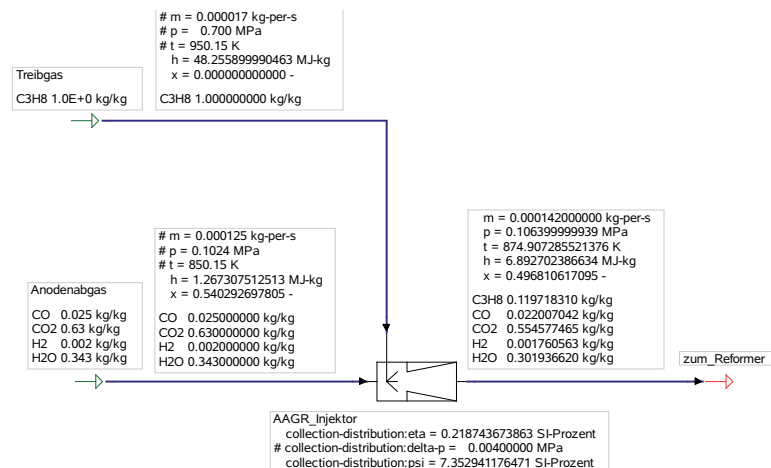


ABBILDUNG 6.63: AAGR-Injektor mit C_3H_8 als Treibgas

Zur Ermittlung der Betriebseigenschaften und eines für den Systembetrieb optimalen Betriebspunkts erfolgt eine Variation der Druckerhöhung Δp_{Inj} , des Massenstromverhältnisses Ψ_{Inj} , des Treibgas-Drucks p_{treib} , der Temperatur des Treibgases T_{treib} und der Temperatur des angesaugten Anodenabgases T_{saug} . Die in den folgenden Abbildungen dargestellten resultierenden Injektorwirkungsgrad-Verläufe des AAGR-Injektor mit C_3H_8 als Treibgas können verwendet werden, um mögliche Betriebsbereiche des Injektors einzugrenzen und dienen als erster Anhaltswert für eine Auslegung. Wie bereits erwähnt, liegen die maximal erzielbaren Injektorwirkungsgrade bei ca. 20%. Die variierten Parameter sind aufgrund der Systemanforderungen und -auslegung limitiert.

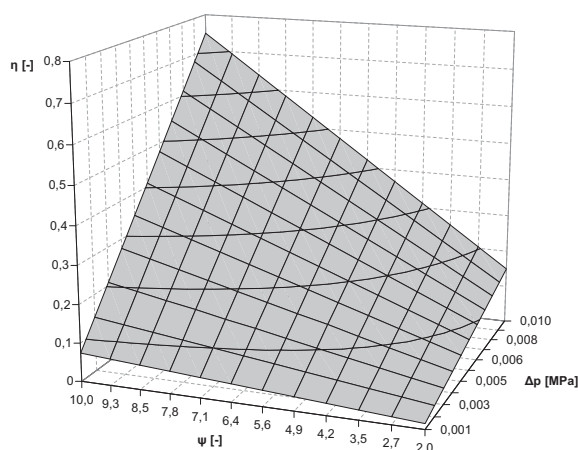


ABBILDUNG 6.64: η_{Inj} über Δp_{Inj} und Ψ_{Inj}

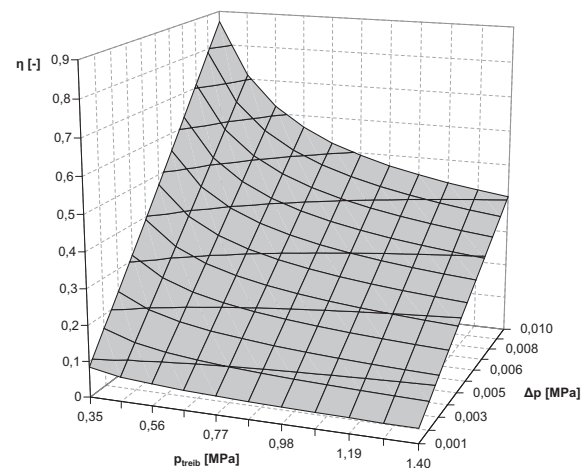


ABBILDUNG 6.65: η_{Inj} über p_{treib} und Δp_{Inj}

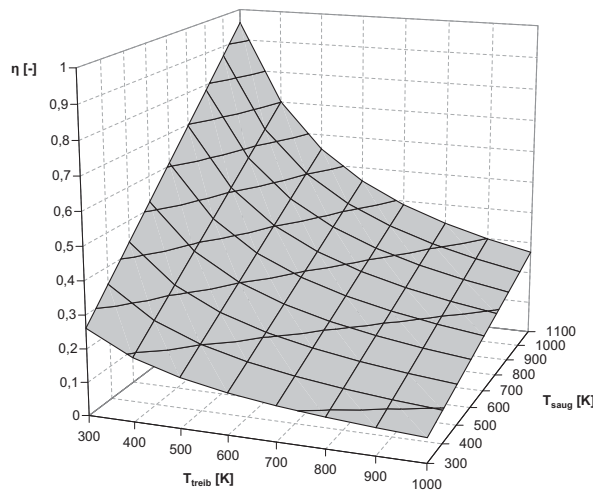


ABBILDUNG 6.66: η_{Inj} über T_{treib} und T_{saug}

6.3 Untersuchung von SOFC-Systemen für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Brennstoff

Im Folgenden wird das Potential verschiedener Kohlenwasserstoffe bezüglich der Realisierung hoher elektrischer Systemwirkungsgrade unter Verwendung des entwickelten SOFC-Stack-/Systemkonzepts bei vergleichbaren bzw. ähnlichen Randbedingungen untersucht. Als Grundlage für die Systemverschaltungen dienen die in den Abbildungen 4.47, 4.51 und 4.53 gezeigten Kreisläufe für gasförmige und flüssige bzw. feste Brennstoffe, basierend auf dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe und mit einer Teilrezirkulation des Anodenabgas (AAGR). Im Gegensatz zu dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahrenskonzept wird bei den im Folgenden simulierten SOFC-Systemen auf eine Abscheidung des CO_2 aus dem Anodenabgas zunächst verzichtet und die verbleibenden brennbaren Bestandteile des Anodenabgas unter Verwendung des Kathodenabgases nachverbrannt. Grund dafür ist, dass sich die jeweiligen Systeme mit CO_2 -Abscheidung in Aufbau und Betrieb in Abhängigkeit des Brennstoffs stark unterscheiden können und ein Vergleich damit erschwert wird. Beispielsweise kann die CO_2 -Abscheidung zu sehr unterschiedlichen Wirkungsgradeinbußen führen.

Bei den typischerweise unter erhöhten Drücken zur Verfügung stehenden Brennstoffen wie Propan (Druckgasflaschen) kommt für die Teilrezirkulation des Anodenabgas als Reformierungsmittel ein Hochtemperatur-Injektor zum Einsatz. Steht kein entsprechender Vordruck zur Verfügung, kann das Anodenabgas unter Verwendung eines Hochtemperatur-Gebläses (siehe z.B. [Cor]) rezirkuliert werden. Um den Wasserstoffanteil im Synthesegas zu erhöhen, kommen alternativ verdampftes Frischwasser oder mittels Abgasabkühlung gewonnenes Kondensat als Reformierungsmittel zum Einsatz. Die Nutzung eines Teils der SOFC-Abwärme für die Vorwärmung der Gase auf Reaktortemperatur und deren anschließende endotherme Reformierung wird je nach Brennstoff unter Verwendung folgender Stack-Designs realisiert: Bei Brennstoffen wie Methan, die direkt auf der Anode der SOFC reformiert werden können, kommt ein DIR-Design, bei höheren Kohlenwasserstoffen ein IIR-Design und bei festen, zu vergasenden Brennstoffen ein IR-Design mit Wärmeverschiebesystem zum Einsatz. Die eingesetzten Brennstoffe werden je nach Aggregatzustand vor der Reformierung bzw. Vergasung unter Verwendung der Abgasabwärme vorgewärmt, verdampft und getrocknet.

Die folgende Aufzählung gibt eine Übersicht über die für unterschiedliche Brennstoffe simulierten SOFC-Systeme und deren wichtigsten Merkmale:

- SOFC-Systeme mit gasförmigen Brennstoffen (bei Standardbedingungen):
 - Methan (CH_4) (Abbildung 6.67)
(DIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse)
 - Ethan (C_2H_6) (Abbildung 6.68)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse)
 - Propan (C_3H_8) (Abbildung 6.69)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Injektor)
 - Butan (C_4H_{10}) (Abbildung 6.70)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse)
- SOFC-Systeme mit flüssigen Brennstoffen (bei Standardbedingungen):

- Methanol (CH_3OH) (Abbildung 6.71)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse, Brennstoffverdampfung mit Abgasabwärme)
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Abbildung 6.72)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse, Brennstoffverdampfung mit Abgasabwärme)
- Oktan (C_8H_{18}) (Abbildung 6.73)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse, Brennstoffverdampfung mittels recirkuliertem Anodenabgas)
- Diesel ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, C_9H_{12}) (Abbildung 6.74)
(IIR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse, Brennstoffverdampfung mittels recirkuliertem Anodenabgas)
- SOFC-Systeme mit festen Brennstoffen:
 - Kohlenstoff (C) (Abbildung 6.75)
(IR-Stack-Design, Vergasung mit verdampftem Frischwasser)
 - Steinkohle (Zusammensetzung siehe Kapitel 2.2) (Abbildung 6.76)
(IR-Stack-Design, Vergasung mit verdampftem Frischwasser)
 - Braunkohle (Zusammensetzung siehe Kapitel 2.2) (Abbildung 6.77)
(IR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse, Wirbelschicht-Trocknung mit heißem Abgas)
 - Holz (Zusammensetzung siehe Kapitel 2.2) (Abbildung 6.78)
(IR-Stack-Design, AAGR mit Hochtemperatur-Gebläse)

Die für die Simulation der SOFC-Systeme benötigten bzw. festgelegten Eingabewerte und Randbedingungen in Form von Auslegungs- und Betriebsparametern resultieren aus dem entwickelten, in Kapitel 4 vorgestellten, SOFC-Stack- und System-Design sowie den vorangegangenen simulativen Untersuchung der Einzelkomponenten, ergänzt mit Werten aus der Literatur. Der unter Verwendung von ENBIPRO iterativ durchgeführte Auslegungsprozesses erfolgte derart, dass die atmosphärisch betriebenen Systeme für gasförmige und flüssige Brennstoffe eine elektrische Leistung von ca. 550W und für feste Brennstoffe von ca. 550kW generieren. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Simulation keine Skalierungseffekte, wie beispielsweise der Wärmeverlust über die Oberfläche in Abhängigkeit der geometrischen Ausführung der Hotbox, berücksichtigt wurden, ist die Höhe der abgegebenen elektrischen Leistung in diesem Fall zweitrangig. Die Oberflächenverluste werden in Form eines festen Prozentsatzes der in die jeweiligen Komponenten eintretenden chemischen bzw. thermischen Leistung, aufbauend auf der vorangegangenen Komponentensimulation der Hotbox, abgeschätzt. Der Brenngasnutzungsgrad der SOFC wird auf 90% begrenzt, um eine etwaige Oxidation der Nickelanoden zu verhindern und noch eine (katalytische) Nachverbrennung der Abgase zu ermöglichen. Für das entwickelte ASC-Zell-Design wurde in den in Kapitel 6.2.4.1 beschriebenen Simulationen für die gewählte Betriebstemperatur von 1073,15K ein ASR von ca. $0,2\text{Acm}^2$ ermittelt, wobei der größte Anteil aus den ohmschen Widerständen resultiert und das OCR nur einen geringen Einfluss hat (vergl. Abbildungen 6.52 und 6.53), weswegen für alle im Folgenden simulierten Systeme ein fester ASR von $0,2\text{Acm}^2$ angenommen wird. Die Simulation erfolgt weiterhin mit einem vereinfachten Modell, welches nur die gesamte aktive Fläche des Stacks berücksichtigt, nicht aber deren Abmessung bzw. Anordnung. Die Stacks werden daher nur mit einer Zellebene ($n_Z = 1$) simuliert, wobei diese dann die gesamte benötigte aktive Fläche umfasst. In den realen Anordnungen sind mehrere Zellen übereinander gestapelt, wodurch bei insgesamt gleicher elektrochemisch aktiver Fläche die Stromstärke reduziert und die Zellspannungen durch die Reihenschaltung der Zellen addiert werden. Weiterhin wird in dem Modell die Annahme getroffen, dass nur Wasserstoff elektrochemisch umgesetzt und Kohlenmonoxid durch die homogene Wassergas-Shift-Reaktion zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird. Die Berücksichtigung der verlustbehafteten Stromabführung aus dem Stack sowie die verlustbehaftete Umwandlung des Gleich- in Wechselstrom erfolgt mittels eines Abführungs- und Wechselrichter-Wirkungsgrades. Die durch die Nachverbrennung der ungenutzten Brenngase erzeugte thermische Energie wird für die Luftvorwärmung genutzt. Die verbleibende Abgasabwärme kann beispielsweise zu Heizzwecken eingesetzt werden und wird dem System durch die Abkühlung der Abgase auf 308,15K entnommen. Eine ggf. notwendige Brennstoff- bzw. Synthesegasreinigung wird nicht berücksichtigt oder nur in Form von Druck- und Wärmeverlust abgebildet. Die für die System-Simulation verwendeten Eingabewerte und Randbedingungen sind in den folgenden Tabellen sowie den ENBIPRO-Systemverschaltungen aufgeführt.

Parameter	Wert	Einheit
$P_{el, Sys}$	≈ 550	W
T_U	288,15	K
p_U	1,01325	bar
y_{L, N_2}^e	0,77	$\frac{kg_{N_2}}{kg_L}$
y_{L, O_2}^e	0,23	$\frac{kg_{O_2}}{kg_L}$
T_{Abgas}^a	308,15	K
p_{Sys}^a	1,015	bar
Δp_{LuVo}	10	mbar
$\Delta p_{Mischer}$	5	mbar
$\Delta p_{Splitter}$	5	mbar
η_V^{isen}	0,7	-
$\eta_{V/T}^{mech}$	0,98	-
$\eta_{E-Motor}$	0,95	-
η_{WR}	0,98	-
η_T^{isen}	0,8	-
$\eta_{Qv, BoP, Gas}$	0,97	-
$T_{HeiKo}^{Ruecklauf}$	298,15	K
$T_{Vorlauf}^{HeiKo}$	$\approx 333,15$	K
$T_{R,G}^a$	1073,15	K
Δp_R	10	mbar
OCR	≈ 2	-

TABELLE 6.3: System/BoP-spezifische Eingabewerte und Randbedingungen

Parameter	Wert	Einheit
U_f	0,9	-
j_m	3000	$\frac{A}{m^2}$
$R_{\Omega, i}(ASR)$	0,2	Ωcm^2
n_{Kask}	8	-
$\Delta T_{L, SOFC}$	50	K
$T_{L, SOFC}^e$	1053,15	K
$\Delta p_{L, SOFC}$	20	mbar
$\Delta p_{B, SOFC}$	10	mbar
$\eta_{Qv, SOFC, Gas}$	0,92	-
$k_{Iso, Stack}$	0,0005	$\frac{MW}{K m^2}$
$\Delta T_{B/L, SOFC}$	3	K

TABELLE 6.4: SOFC-spezifische Eingabewerte und Randbedingungen

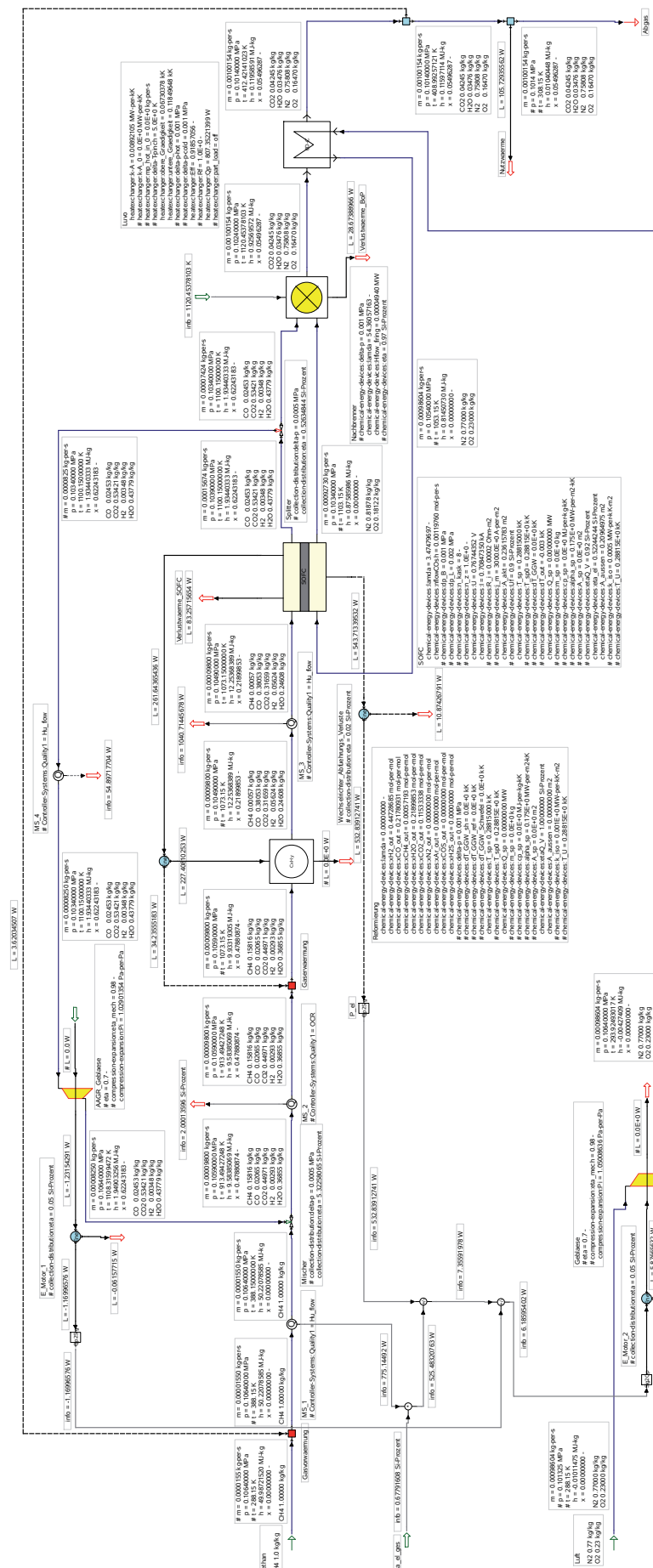
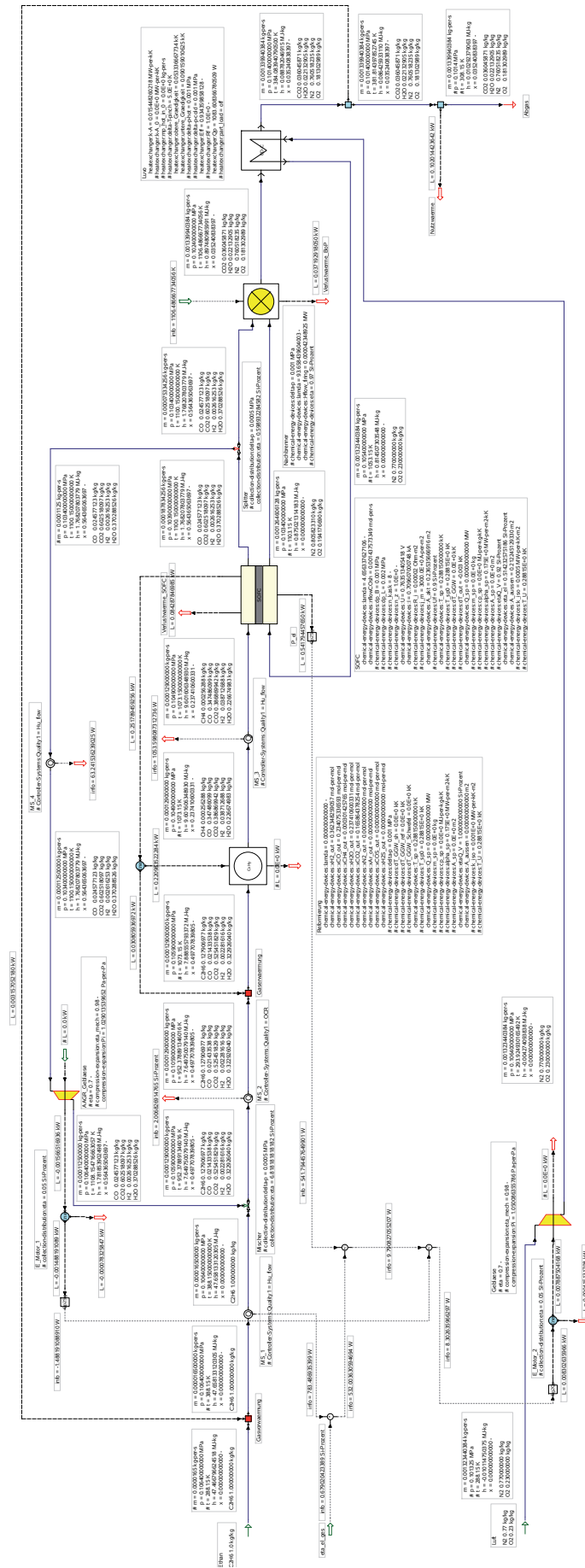


ABBILDUNG 6.67: CH_4 -SOFC-System ohne CO_2 -Abscheidung

ABBILDUNG 6.68: C_2H_6 -SOFC-System ohne CO_2 -Abscheidung

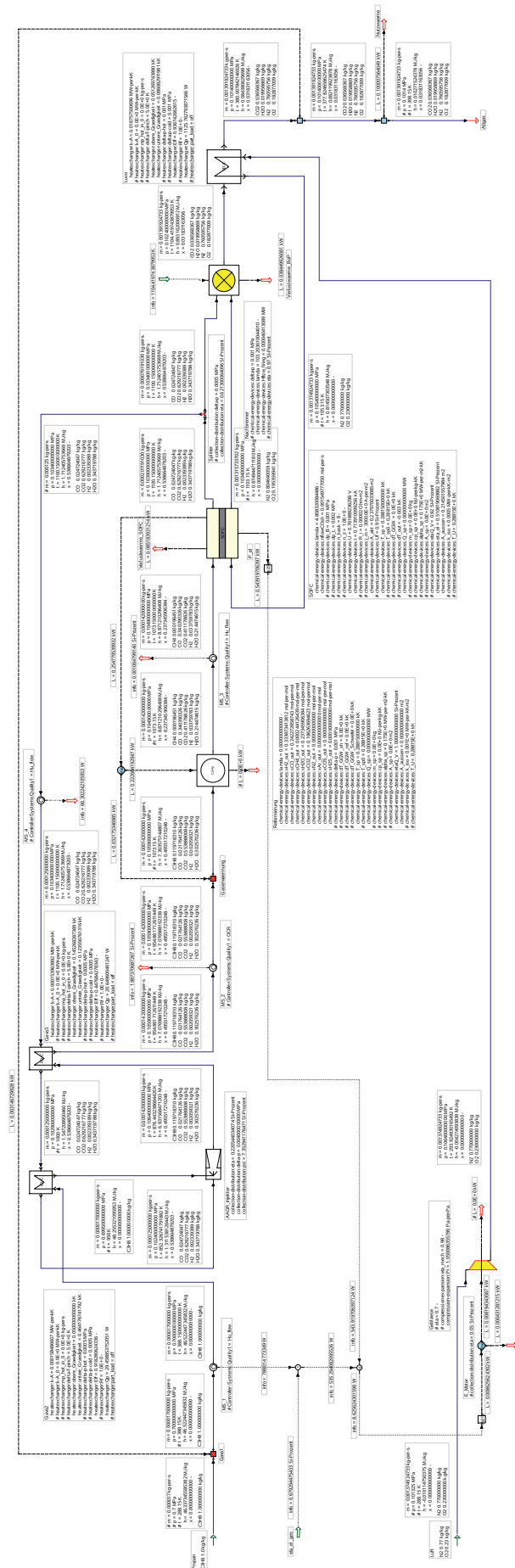
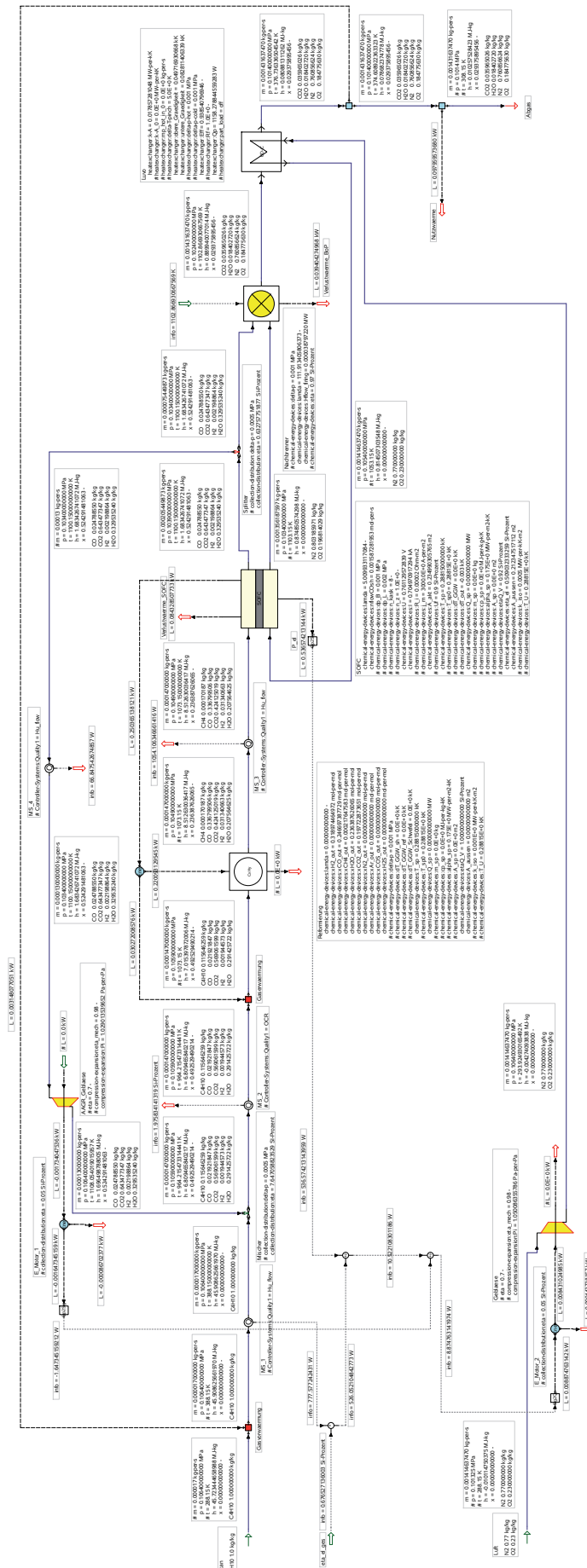
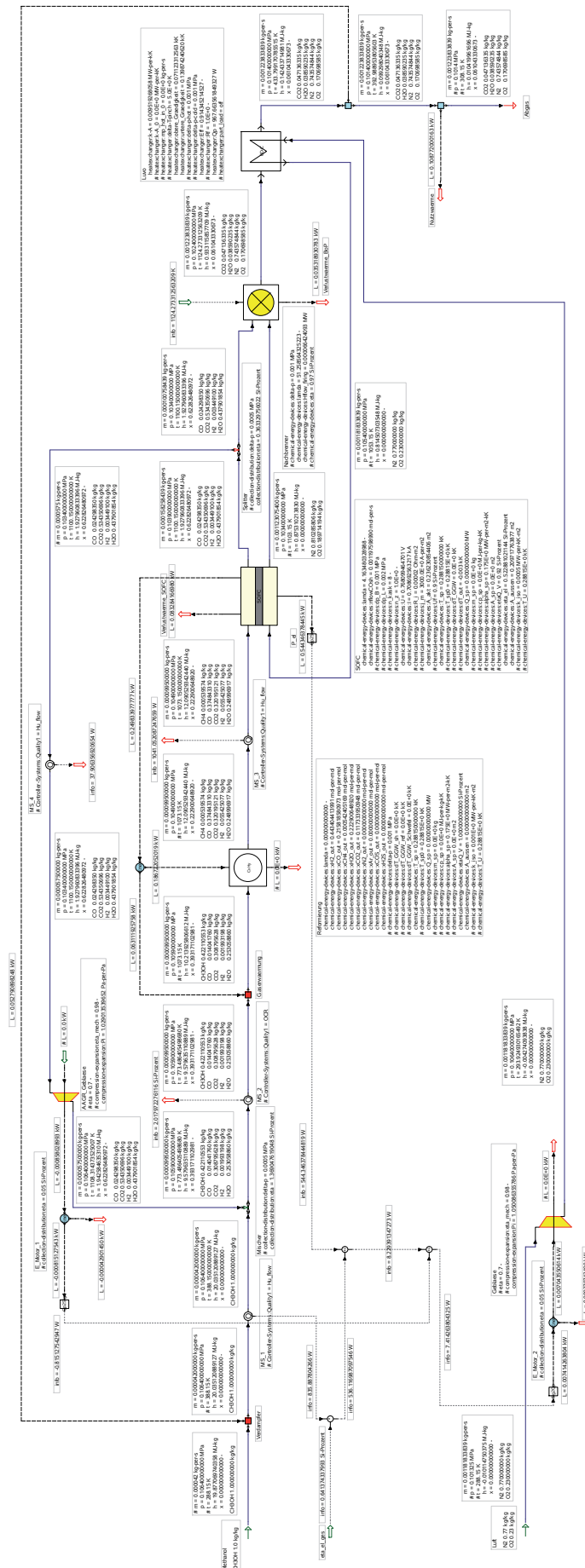


ABBILDUNG 6.69: C₃H₈-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

ABBILDUNG 6.70: C_4H_{10} -SOFC-System ohne CO_2 -Abscheidung

ABBILDUNG 6.71: CH₃OH-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

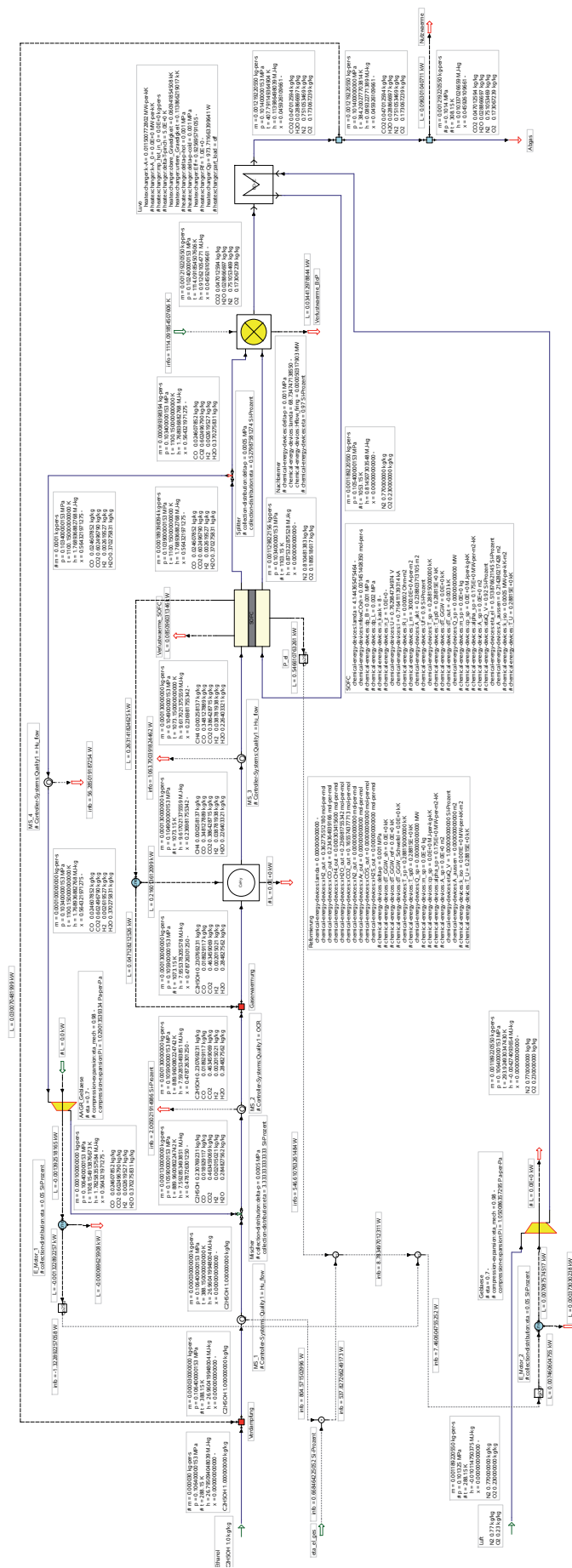
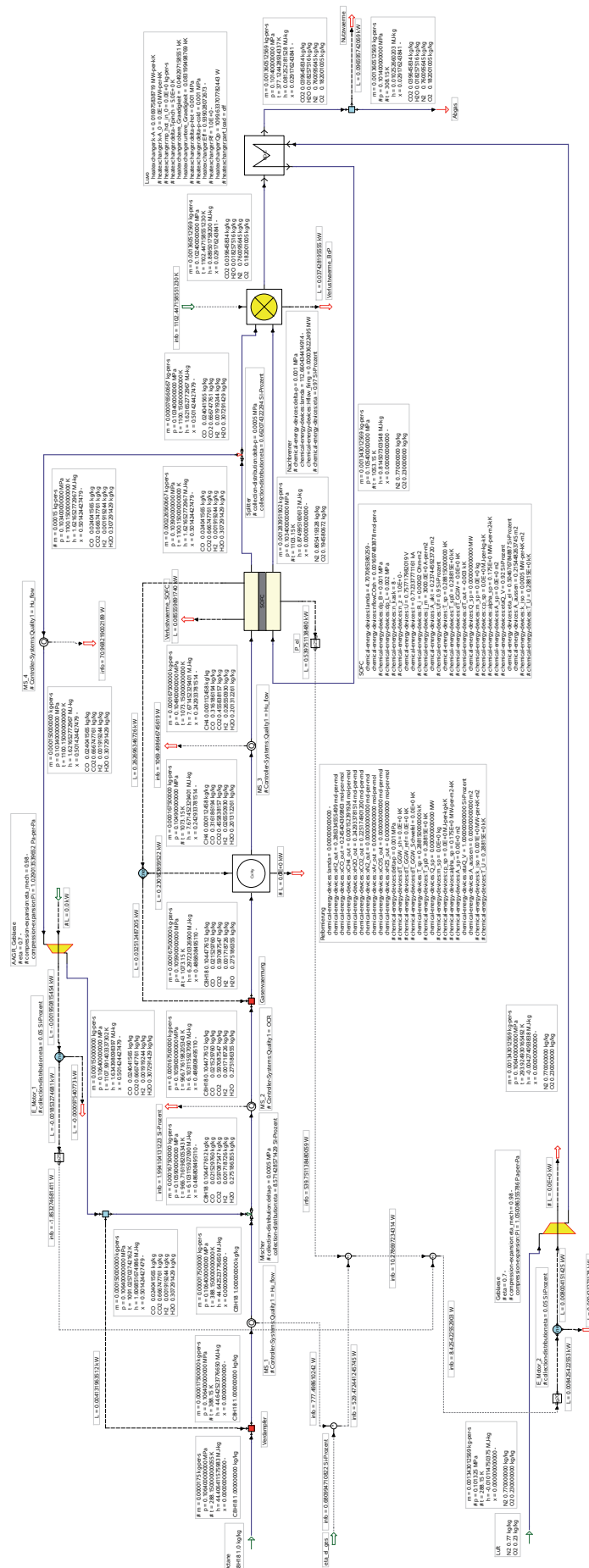


ABBILDUNG 6.72: C_2H_5OH -SOFC-System ohne CO_2 -Abscheidung

ABBILDUNG 6.73: C_8H_{18} -SOFC-System ohne CO_2 -Abscheidung

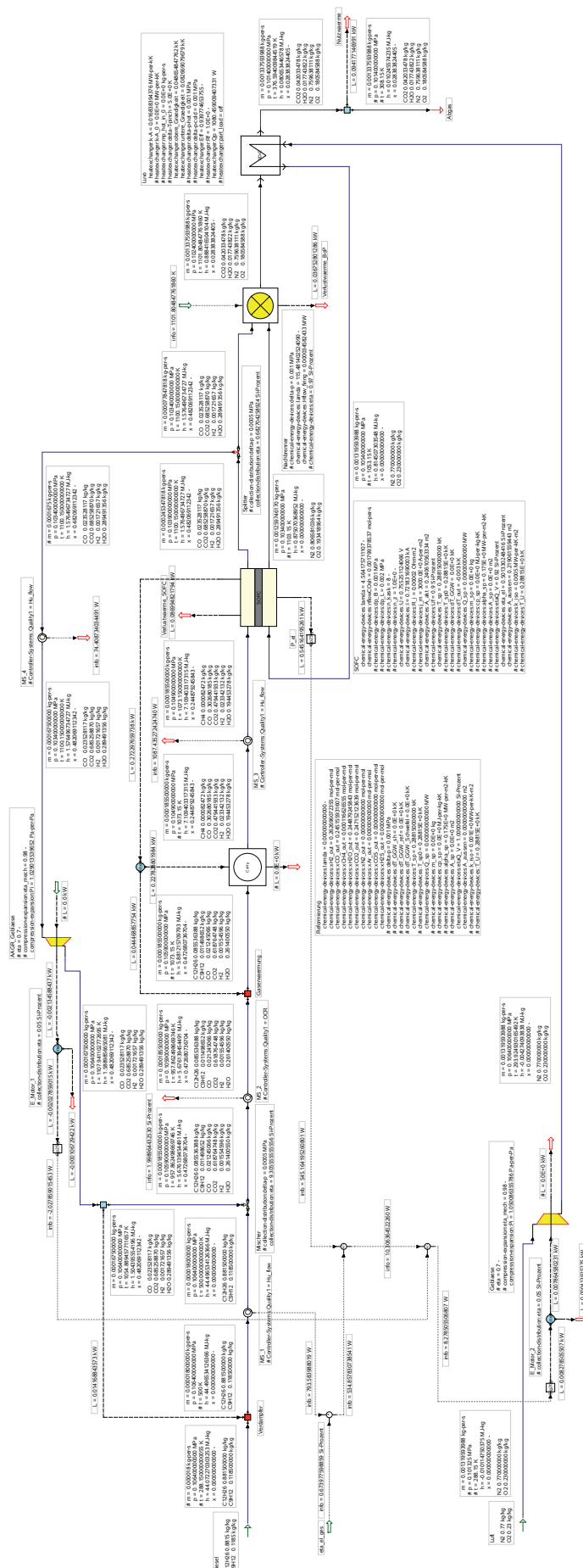


ABBILDUNG 6.74: Diesel-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

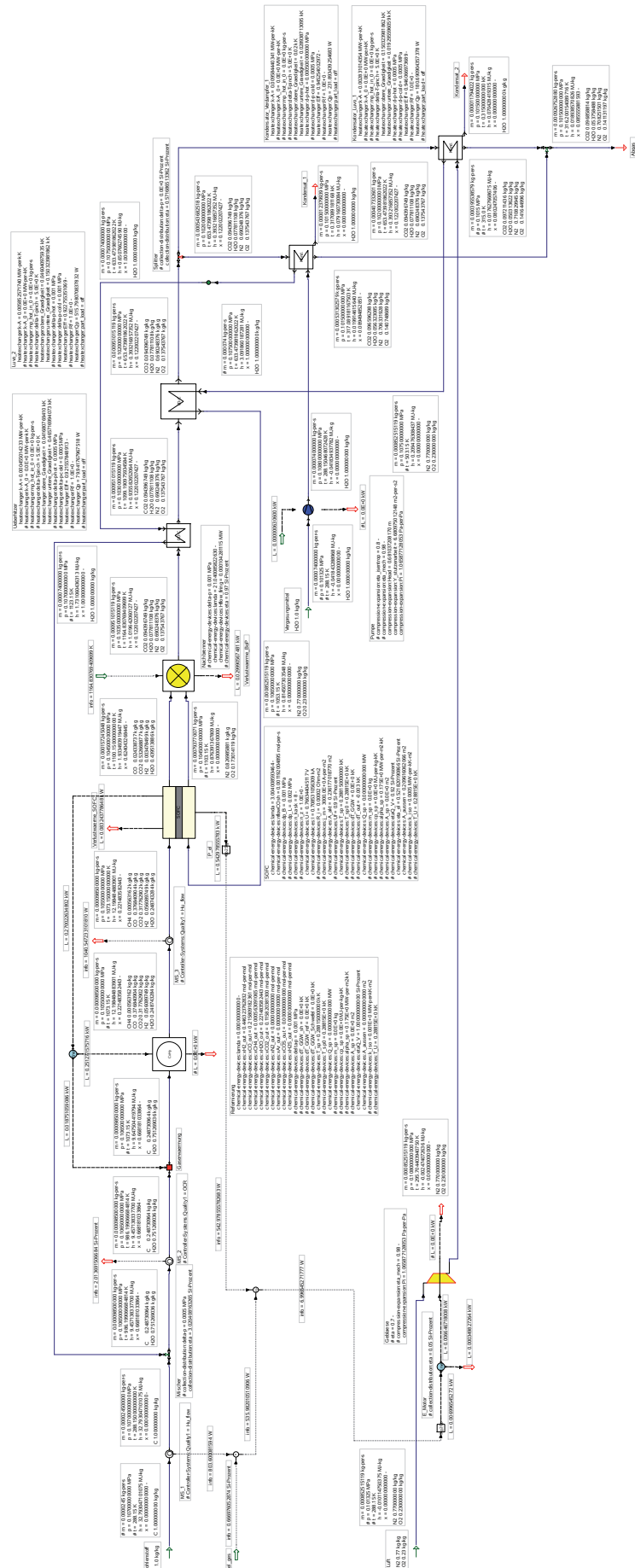
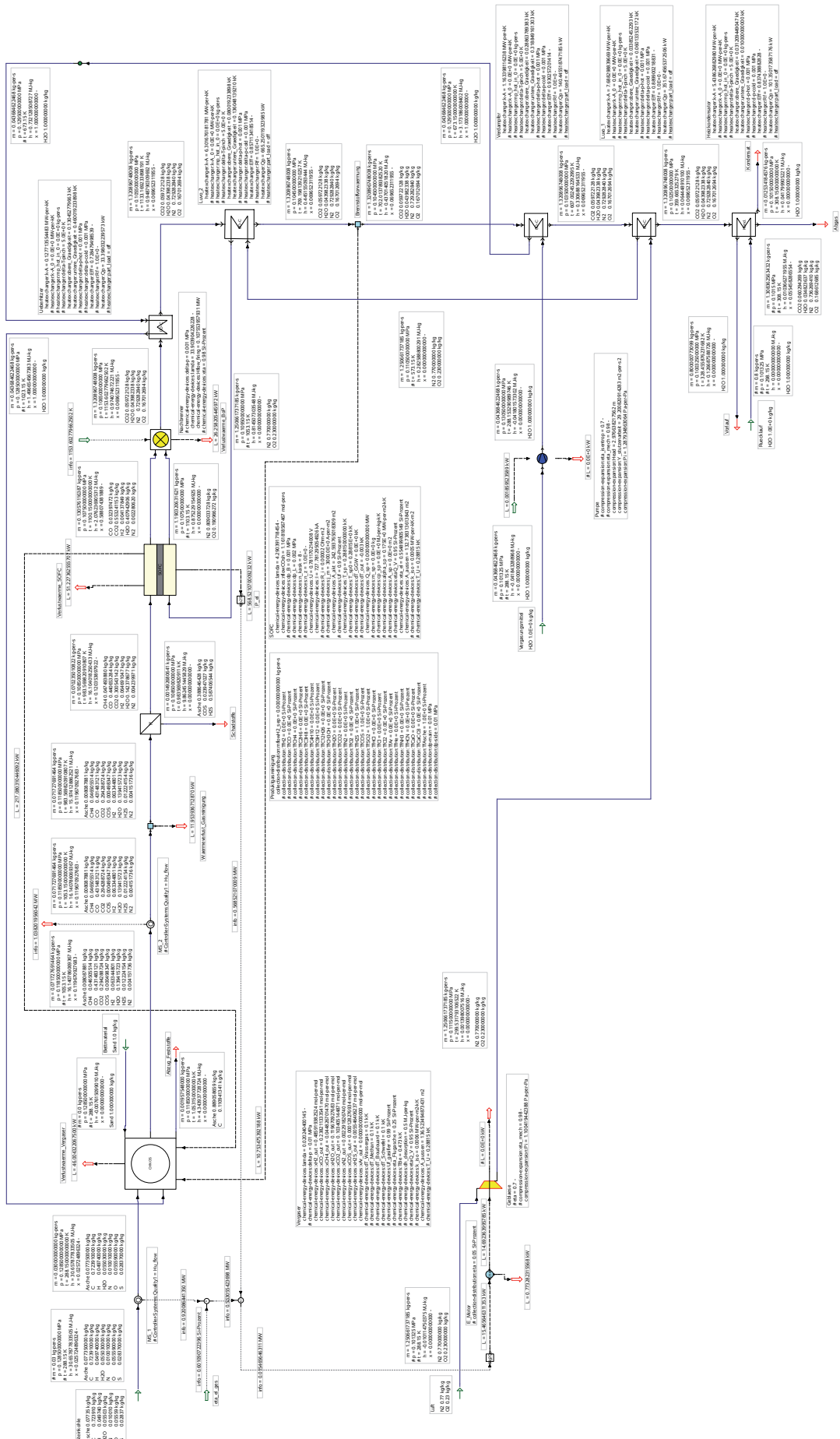


ABBILDUNG 6.75: Kohlenstoff-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

ABBILDUNG 6.76: Steinkohle-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

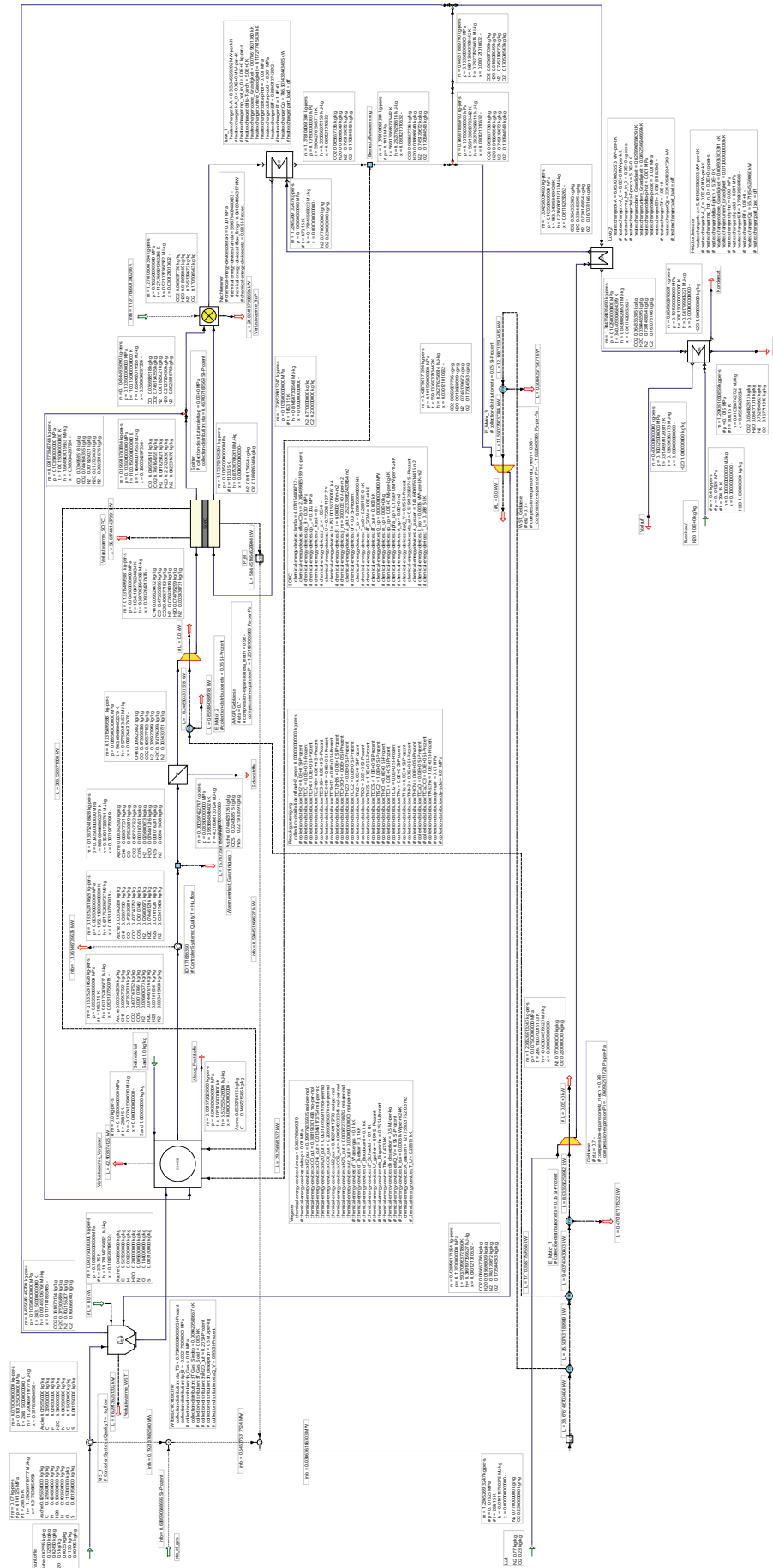
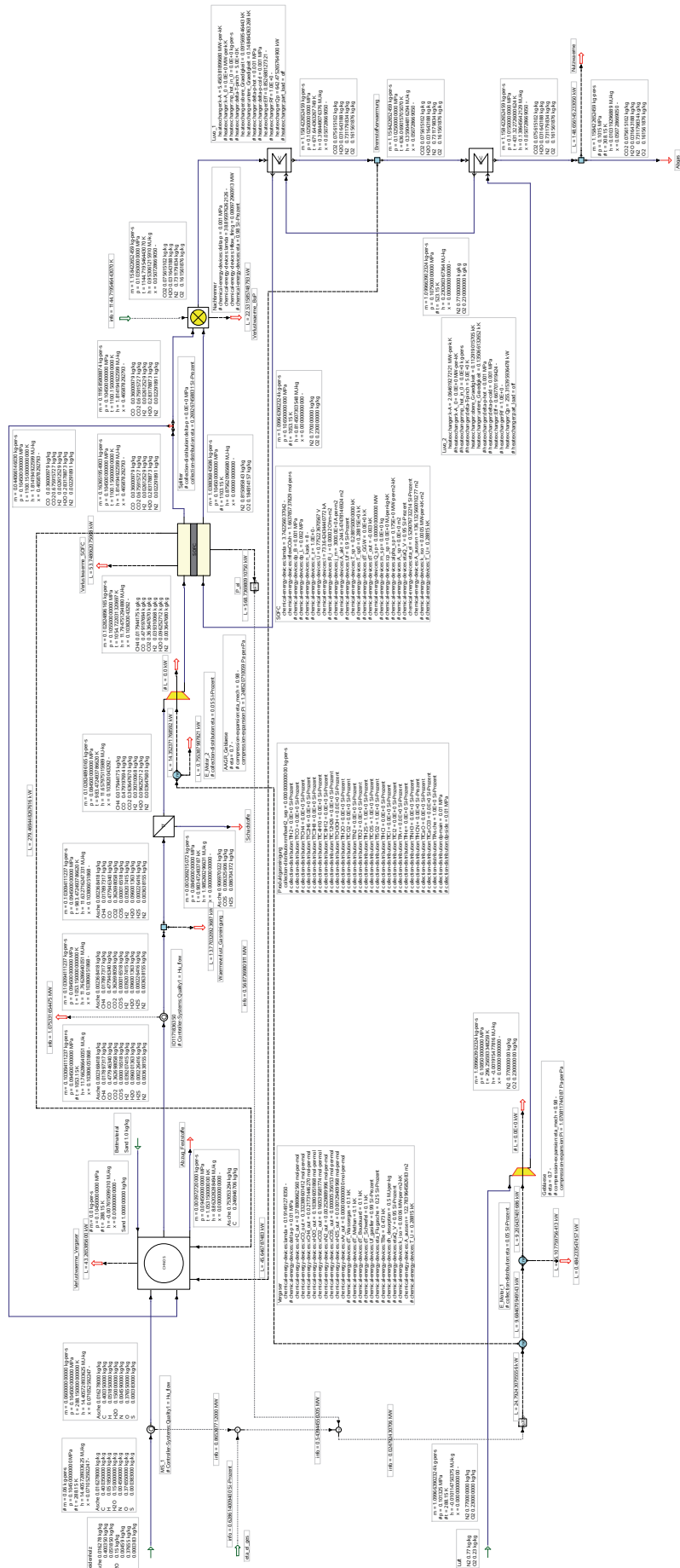


ABBILDUNG 6.77: Braunkohle-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

ABBILDUNG 6.78: Weidenholz-SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung

6.3 Untersuchung von SOFC-Systemen für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Brennstoff

Die Ergebnisse der Systemsimulation für verschiedene Brennstoffe sind in den Tabellen 6.6, 6.5, 6.7 und 6.8 zusammengefasst. Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit wurden einige Werte auf den eintretenden Brennstoffmassenstrom bezogen ⁴.

SOFC-System für Brennstoff	$P_{el,SOFC}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\eta_{el,SOFC}$ [%]	λ_{SOFC} [—]	A_{akt} $\left[\frac{m^2}{mg_B}\right]$	$U_{m,Z}$ [V]	$\dot{q}_{V,SOFC}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$
Methan	35,08	52,24	3,47	0,0152	0,7674	5,39
Ethan	32,84	51,42	4,66	0,0143	0,7635	5,11
Propan	31,99	51,08	4,80	0,0139	0,7618	5,01
n-Butan	31,56	50,50	5,01	0,0138	0,7611	4,96
Methanol	12,96	52,29	4,16	0,0056	0,7681	1,98
Ethanol	18,22	51,39	4,14	0,0079	0,7629	2,84
Benzin (Oktan)	30,84	50,47	4,71	0,0136	0,7577	4,89
Diesel	30,29	50,13	4,56	0,0134	0,7553	4,83
Kohlenstoff	22,16	52,18	3,00	0,00963	0,7663	3,39
Steinkohle	18,95	55,49	4,29	0,0081	0,7811	1,71
Braunkohle	8,35	51,54	4,08	0,0036	0,7721	0,81
Weidenholz	9,48	52,91	3,74	0,0041	0,7752	0,89

TABELLE 6.5: SOFC-spezifische Ergebnisse für verschiedene Brennstoffe

SOFC-System für Brennstoff	H_2/CO $\left[\frac{mol_{H_2}}{mol_{CO}}\right]$	$\dot{q}_{ref, isotherm}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\dot{q}_{ref, vorw}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\dot{H}_{chem,B}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\dot{H}_{chem, Syngas}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\dot{H}_{chem, AAGR}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	\dot{m}_{AAGR} $\left[\frac{mg_{AAGR}}{mg_B}\right]$	$\frac{\dot{m}_{AAGR}}{\dot{m}_{AAG}}$ $\left[\frac{mg_{AAGR}}{mg_{AAG}}\right]$
Methan	2,05	14,67	2,19	50,01	67,14	3,54	5,32	0,5264
Ethan	1,55	13,39	1,87	47,48	63,85	3,83	6,82	0,5983
Propan	1,38	13,09	1,89	46,35	62,63	3,90	7,35	0,6213
n-Butan	1,29	12,95	1,78	45,74	62,01	3,93	7,65	0,6328
Methanol	2,05	4,45	1,50	19,90	24,79	0,9025	1,37	0,3633
Ethanol	1,55	7,20	1,57	26,82	35,46	1,8762	3,33	0,5279
Benzin (Oktan)	1,17	13,15	1,86	44,43	61,11	4,06	8,57	0,6621
Diesel	1,07	12,66	2,47	44,09	60,41	4,13	9,31	0,6827
Kohlenstoff	2,07	10,26	0,76	32,80	42,47	/	3,02 ¹⁾	/
Steinkohle	2,04	7,24 ⁴⁾	0,36	30,67	34,61	/	1,46 ¹⁾	/
Braunkohle	0,79	4,34 ⁴⁾	0,42	11,32	16,23	0,7749	1,31	0,4671
Weidenholz	1,14	4,66 ⁴⁾	0,76	14,42	17,92	0,4973	0,73	0,27

TABELLE 6.6: Reformer/Vergaser-spezifische Ergebnisse für verschiedene Brennstoffe

SOFC-System für Brennstoff	\dot{m}_B $\left[\frac{mg}{s}\right]$	η_{ges} [%]	$\eta_{el, Sys}$ (Wechsel-) [%]	$\eta_{el, Sys}$ (Gleichstrom) [%]	$P_{el, BoP}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	$\dot{q}_{V, BoP}$ $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$	\dot{q}_{Nutz} $\left[\frac{W}{mg_B}\right]$
Methan	15,5	81,43	67,79	69,19	0,4746	1,85	6,82
Ethan	16,5	80,92	66,52	67,90	0,5934	2,25	6,18
Propan	17,0	80,62	66,55	67,92	0,5073	2,26	5,88
n-Butan	17,0	80,25	66,27	67,65	0,6189	2,32	5,76
Methanol	42,0	77,16	62,83	64,14	0,1959	0,84	2,59
Ethanol	30,0	78,82	65,49	66,85	0,2927	1,15	3,21
Benzin (Oktan)	17,5	80,52	66,71	68,09	0,5873	2,14	5,52
Diesel	18,0	79,27	66,02	67,39	0,5725	2,04	5,23
Kohlenstoff	24,5	65,35	65,35	66,69	0,2856	1,22	/
Steinkohle	$30 \cdot 10^3$	71,12	58,87	60,11	0,5155	2,81	3,38
Braunkohle	$70 \cdot 10^3$	75,93	67,42	68,90	0,5525	1,28	0,79
Weidenholz	$60 \cdot 10^3$	80,04	61,55	62,86	0,4132	1,33	2,48

TABELLE 6.7: System-spezifische Ergebnisse für verschiedene Brennstoffe

⁴1) Nur H_2O als Vergasungsmittel; 2) mittlerer $k \cdot A$ -Wert; 3) ΔT_{LuVo}^i von LuVo 2 und ΔT_{LuVo}^i von LuVo 1; 4) bei Vergasung nicht isotherm

SOFC-System für Brennstoff	$\dot{H}_{chem,NBK}$ $\left[\frac{W}{m_{gB}}\right]$	T_{NBK}^a [K]	\dot{q}_{LuVo} $\left[\frac{W}{m_{gB}}\right]$	$(k \cdot A)_{LuVo}$ $\left[\frac{W}{K \cdot m_{gB}}\right]$	ΔT_{LuVo}^e [K]	ΔT_{LuVo}^a [K]	$T_{Abgas,LuVo}^a$ [K]
Methan	3,187	1120,45	52,09	0,574	67,3	118,5	412,42
Ethan	2,57	1106,43	65,67	0,9358	53,3	90,1	384,08
Propan	2,38	1104,42	66,22	0,9852	51,27	86,1	380,01
n-Butan	2,28	1102,87	68,13	1,0504	49,72	82,81	376,74
Methanol	1,58	1124,27	23,04	0,2266	71,12	139,87	433,79
Ethanol	1,68	1114,09	32,46	0,3833	60,94	113,87	407,79
Benzin (Oktan)	2,07	1102,48	62,84	0,97	49,29	83,19	377,12
Diesel	1,92	1101,80	60,03	0,94	48,65	82,67	376,59
Kohlenstoff	4,26	1164,83	28,43	0,1772 ²⁾	46,04 ³⁾	19,29 ³⁾	316,20
Steinkohle	3,59	1153,60	33,89	0,2332 ²⁾	80,01 ³⁾	60,13 ³⁾	359,6
Braunkohle	0,88	1127,77	14,44	0,1028 ²⁾	74,62 ³⁾	45,25 ³⁾	340,41
Weidenholz	1,35	1144,72	14,96	0,0627	91,57 ³⁾	135,07 ³⁾	431,32

TABELLE 6.8: BoP-spezifische Ergebnisse für verschiedene Brennstoffe

In Bezug auf die Potentiale zur Erzielung hoher elektrischer SOFC-Systemwirkungsgrade sowie die technische Realisierbarkeit der Systeme für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Brennstoff haben, unter den Randbedingungen der Verwendung eines einheitlichen ASC-Zell-Designs und dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe folgenden System-Designs, die in Tabellen 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 und in Abbildung 6.79 aufgeführten Parameter spezifischer Energiegehalt des Brennstoffs (unterer Heizwert), elektrischer Wirkungsgrad der SOFC, Brennstoff-spezifische Reformierungswärme sowie Höhe und Herkunft des Reformierungs- bzw. Vergasungsmittelmassenstroms einen maßgeblichen Einfluss. Wie bereits beschrieben, wurden die Systeme für verschiedene Brennstoffe soweit möglich bei vergleichbaren bzw. ähnlichen Randbedingungen untersucht. Unterschiede bestehen vor allem bei der Realisierung der thermischen und im Falle von Kohlenstoff und Steinkohle auch der stofflichen Verschaltung bzw. Kopplung von SOFC und Reformierungs- bzw. Vergasungsreaktor. Bei der Überprüfung der technischen Machbarkeit der Systeme spielen die Analyse der Wärmeübertragung zwischen SOFC und Reformierungs- bzw. Vergasungsreaktor, im Luftvorwärmer sowie an die Umgebung in Bezug auf die Sicherstellung eines selbsterhaltenen, thermisch autarken Systembetriebs eine wichtige Rolle.

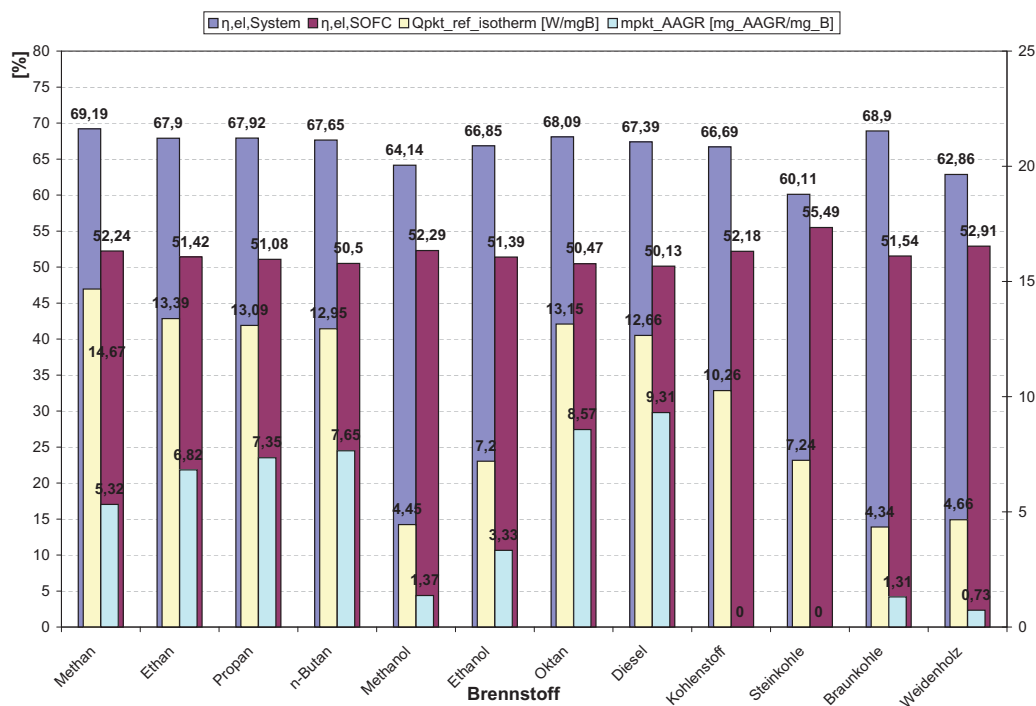


ABBILDUNG 6.79: Elektrische Wirkungsgrade (Gleichstrom) für System und SOFC sowie spezifische Reformierungswärme und rezirkuliertes Anodenabgas für verschiedene Brennstoffe

Eine Grundvoraussetzung für die Erzielung eines hohen elektrischen Systemwirkungsgrades ist ein hoher elektrischer Wirkungsgrad der SOFC. In Abbildung 6.79 ist zu erkennen, dass dieser für die verschiedenen Brennstoffe in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, was zunächst mit dem einheitlich verwendeten ASC-Zell-Design und dem daraus resultierenden gleichen ASR erklärt werden kann. Die Betrachtung der Daten in den Tabellen 6.5 und 6.6 zeigt, dass der elektrische SOFC-Wirkungsgrad vor allem bei Systemen mit hohen molaren H_2/CO -Verhältnissen sowie hohen H_2 - und CO -Anteilen im Synthesegas, d.h. einer geringen Verdünnung durch H_2O und CO_2 , wie bei den Systemen mit Methan und Steinkohle, steigt, wohingegen ein hoher Luftüberschuss einen untergeordneten Einfluss hat. Die Synthesegaszusammensetzung wird im Wesentlichen durch das C/H -Verhältnis des Brennstoffs sowie die Art der Reformierungs- bzw. Vergasungsmittel-Bereitstellung beeinflusst. Das hohe molare H_2/CO -Verhältnisse des Methan-Synthesegases kann mit dem geringen C/H -Verhältnis von Methan erklärt werden, wohingegen das hohe molare H_2/CO -Verhältnisse des Steinkohle-Synthesegases durch den Einsatz von reinem Wasserdampf als Vergasungsmittel bedingt ist.

Bedingt durch die auf dem Grundprinzip der chemischen Wärmepumpe basierten Systeme, d.h. der thermischen und optional auch stofflichen Kopplung (vergl. Kapitel 2.3) von SOFC und Reformierung bzw. Vergasung zur teilweisen Nutzung der Abwärme und ggf. der Abgase der SOFC für die endotherme Reformierung bzw. Vergasung und der daraus resultierenden Umwandlung eines Teils der SOFC-Abwärme in chemische Energie des Synthesegases, ist der zweite entscheidende Faktor in Bezug auf die Erzielung hoher elektrischer Systemwirkungsgrade die für die endotherme Reformierung bzw. Vergasung des jeweiligen Brennstoffs benötigte Wärmemenge. Der Zusammenhang zwischen hohen spezifischen Reformierungswärmen und hohen elektrischen Systemwirkungsgraden ist in Abbildung 6.79 klar zu erkennen. Aufgrund des bei hohen Reformierungswärmen für die Kühlung der SOFC benötigten geringeren Luftüberschusses, sinkt auch die für die Förderung der Luft aufzubringende Gebläseleistung.

Neben der Reformierungswärme spielt die Menge und die Herkunft des Reformierungs- bzw. Vergasungsmittels eine wichtige Rolle. Die Werte in Abbildung 6.79 zeigen deutlich das Wirkungsgradsteigerungspotential der Rezirkulation des Anodenabgas als Reformierungs- bzw. Vergasungsmittels im Vergleich zur Reformierung bzw. Vergasung mit reinem Wasserdampf (bei Kohlenstoff und Steinkohle). Diese Steigerung kann u.a. darauf zurück geführt werden, dass mit dem Anodenabgas nicht umgesetzter Brennstoff rezykliert und nicht nachverbrannt wird, was bei den hier vorliegenden hohen SOFC-Brenngasnutzungsgraden aber einen untergeordneten Einfluss hat. Weiterhin wird durch die rezyklierten heißen Abgase zusätzliche SOFC-Abwärme in den Reformierungsreaktor integriert. Maßgeblicher ist, dass durch die Anodenabgasrezirkulation (AAGR) neben H_2O auch CO_2 als Reformierungsmittel zur Verfügung steht und die Reformierungswärme durch die Teilreformierung mit CO_2 steigt (vergl. Tabelle 2.7). Demgegenüber steht ein durch die CO_2 -Reformierung bedingter, erhöhter CO -Anteil im Synthesegas. Zu hohe Rezykulationsraten können aufgrund der Verdünnung des Synthesegases mit H_2O und CO_2 zur Reduzierung des elektrischen SOFC-Wirkungsgrads führen (vergl. Kapitel 6.2.4.2) und erhöhen zusätzlich die für die Rezirkulation des Abgases notwendigen peripheren Verbräuche.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Zusammensetzung der Brennstoffe und ihr damit verbundener spezifischer Energiegehalt (unterer Heizwert). Aufgrund der teilweise stark unterschiedlichen Heizwerte unterscheiden sich die für die Erzielung einer vergleichbaren elektrischen Leistung benötigten Brennstoffmassenströme erheblich und damit auch die für die Förderung der Medien benötigte periphere Leistung. Zur Reduzierung des Heizwertes von Kohlenwasserstoffen führen vor allem hohe Gehalte von Stickstoff, Sauerstoff und Wasser (z.B. Methanol, Ethanol, Braunkohle). Diese Bestandteile haben neben dem Heizwert auch einen erheblichen Einfluss auf das Betriebsverhalten des SOFC-Systems. Inerte Stoffe wie Stickstoff führen beispielsweise zu einer Verdünnung des Synthesegases und damit zur Reduzierung des elektrischen Wirkungsgrads der SOFC. Der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff bedingt eine Teilverbrennung des Brennstoffs im Reformierungs- bzw. Vergasungsreaktor und damit verbunden eine Reduzierung der zuzuführenden Reformierungswärme sowie des Reformierungsmittels. Ein hoher Wasseranteil im Brennstoff führt bei gleichbleibendem OCR ebenfalls zu einer Reduzierung des benötigten Reformierungsmittels. Steht genügend Abwärme bei einem geeigneten Temperaturniveau zur Verfügung, kann durch die Trocknung eines sehr wasserreichen Brennstoffs wie Braunkohle, der elektrische Systemwirkungsgrad bezogen auf den Heizwert des nassen Brennstoffs erheblich gesteigert werden (vergl. Abbildung 6.77).

Zu einer nicht unerheblichen Reduzierung des elektrischen Systemwirkungsgrads führen die peripheren elektrischen System-Verbräuche, die ohmschen Verluste bei der Stromabführung aus den Zellen bzw. dem Stapel sowie bei Netzeinspeisung die Umrichtung von Gleich- in Wechselstrom. Aufgrund der Tatsache, dass Stromabführungs- und Umrichter-Verluste mit einem für alle simulierten Systeme konstanten Verlustfaktor von 2% berücksichtigt werden, ergeben sich bei vergleichbaren elektrischen Leistungen für die verschiedenen Brennstoffe entsprechend ähnliche Leistungsreduzierungen. Große Unterschiede ergeben sich hingegen bei den peripheren Verbräuchen, die sich aus der Antriebsleistung des Luftgebläses sowie der für die Förderung des Reformierungs- bzw. Vergasungsmittels aufzubringenden Leistung zusammensetzen. Die Variation der Antriebsleistung der Strömungsmaschinen resultiert aus den in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes teilweise stark schwankenden Luftüberschusszahlen (siehe Tabelle 6.7) sowie der Art der Reformierungs- bzw.

Vergasungsmittelsbereitstellung. Beispielsweise ist die Antriebsleistung der Pumpe zur Förderung des bei dem Steinkohle-System als Vergasungsmittel eingesetzten Wassers bzw. Wasserdampfs geringer, als bei dem Braunkohle-System mit Hochtemperatur-Gebläse zur Teilrezirkulation des Anodenabgases als Vergasungsmittel. Darüber hinaus sind die zu überwindenden Druckverluste bei den Festbrennstoff-Vergasungssystemen höher als bei den Systemen mit Reformierung. Kommen Injektoren zur Teilrezirkulation des Anodenabgases in Verbindung mit bereits unter Druck stehenden Brennstoffen zum Einsatz, entfällt die Antriebsleistung zur Reformierungsmittelsbereitstellung vollständig. Bei allen simulierten Systemen liegt die Leistungsreduzierung durch elektrische Verluste und periphere Verbräuche unterhalb von 10% der von der SOFC abgegebenen elektrischen Leistung.

Neben den elektrischen Verlusten sind die thermischen Verluste an die Umgebung ein wichtiger Faktor in Bezug auf die Auslegung des Systems. Die Verlustwärmeströme liegen für die angenommenen Randbedingungen im Bereich von 10 – 20% der mit dem Brennstoff zugeführten chemischen Leistung, wobei Systeme mit Vergasung aufgrund des System- und Reaktoraufbaus deutlich höhere Verluste aufweisen als beispielsweise Systeme mit direkter integrierter Reformierung (DIR). Um einen thermisch autarken, sich selbsterhaltenden Systembetrieb bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC aufrecht zu erhalten, ist neben einer sehr guten Hochtemperatur-Isolierung (Hotbox) die thermische Nutzung des in der SOFC nicht umgesetzten Brennstoffes mittels Nachverbrennung sowie die Reintegration eines Großteils der SOFC-Abwärme in den Kreislauf unabdingbar. Die in der Nachbrennkammer generierte thermische Leistung, welche sich aufgrund der Anordnung der Brennkammer vor dem Luftvorwärmer zusätzlich für die Vorwärmung der Frischluft nutzen lässt, liegt beispielsweise für die gasförmigen Brennstoffe im Bereich von 40 – 50W. Bedingt durch die bei allen Systemen gleiche Brenngasausnutzung in der SOFC liegen die Brennkammeraustrittstemperaturen für alle Brennstoffe in einem ähnlichen Bereich, wobei sich die Temperaturunterschiede durch die voneinander abweichenden Luft- und Brennstoffmassenströme erklären lassen. Neben der in der Nachbrennkammer generierten thermischen Leistung steht, wie in Abbildung 6.46 zu sehen, aufgrund der integrierten endothermen Reformierung und des hohen elektrischen Zell-Wirkungsgrades selbst bei einer adiabaten Zelle nur ca. 15% der zugeführten chemischen Brennstoffleistung als in den Abgasen enthaltende Zell-Abwärme für die Vorwärmung der Frischgase zur Verfügung. Um trotz der damit verbundenen nur geringen Aufheizung der Gase eine ausreichend hohe mittlere SOFC-Betriebstemperatur zu erzielen, ist die Vorwärmung der Frischgase auf entsprechend hohe Zell-Eintrittstemperaturen notwendig. Beides führt zu einem vergleichsweise geringen Temperatur-Pinch auf der heißen Seite des Luftvorwärmers, wobei dieser durch die zwischengeschaltete Nachbrennkammer noch etwas vergrößert wird. Der geringe Temperatur-Pinch auf der heißen LuVo-Seite führt aufgrund der ähnlichen Wärmekapazitätsströmen von Frisch- und Abgas (vergl. Abbildung 6.101) zu einem ebenfalls geringen Temperatur-Pinchen auf der kalten Seite und damit neben einer niedrigen mittleren Temperaturdifferenz über den Luftvorwärmer zu notwendigen Luftvorwärmer-Effektivitäten von größer 90%. In Kombination mit der hohen zu übertragenden Wärmeleistung im Bereich von ca. 1kW für die simulierten Kreisläufe mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen resultiert daraus ein relativ hoher $k \cdot A$ -Wert. Die Realisierung einer entsprechend effektiven Wärmeübertragung ist somit zur Vermeidung einer übermäßig großen Wärmeübertragungsfläche unabdingbar. Erschwert wird die Übertragung der Abgasabwärme an die Frischgase, wenn wie im Fall des Steinkohle-Systems neben Luft und Brennstoff zusätzlich das als Vergasungsmittel verwendete Wasser verdampft und vorgewärmt werden muss. Dies ist bei den zur Verfügung stehenden Wärmemengen und Temperaturdifferenzen nur durch eine aufwendige Verschaltung mehrerer Wärmeübertrager realisierbar.

Der thermische Gesamtwirkungsgrad der SOFC-Systeme kann durch die thermische Nutzung der nach der Luftvorwärmung noch im Abgas enthaltenden Abwärme weiter gesteigert werden. Die beispielsweise für Heizzwecke noch nutzbare Abwärme liegt bei den simulierten Systemen in der Größenordnung von 10 – 15% der mit dem Brennstoff eintretenden chemischen Leistung. Der thermische Gesamtwirkungsgrad (elektrische und thermische Nutzleistung) kann in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes auf Werte von 70 – 85% gesteigert werden.

Im Vergleich zu den eingangs in Kapitel 2 basierend auf dem Grundprinzip der chemischen Wärmepumpe abgeschätzten elektrischen Systemwirkungsgraden (siehe Abbildungen 2.12 und 2.13) liegen die durch die Simulation der SOFC-Systeme für verschiedene Brennstoffe ermittelten Werte teilweise deutlich darüber. Die höheren Wirkungsgrade bei den simulierten Systemen lassen sich durch folgende Faktoren erklären: Die bei der Abschätzung zugrunde gelegte Reformierungswärme gilt bei Standardtemperatur und jeweils nur für die Reformierung mit H_2O oder CO_2 . Beispielsweise beträgt die Reformierungswärme bei Standardtemperatur für die Methan-Dampfreformierung $206,1 \text{ kW/mol}$ und für die Reformierung mit Kohlendioxid $247,04 \text{ kW/mol}$. Die für das in Abbildung 6.67 dargestellte Methan-System berechnete Reformierungswärme beträgt $234,72 \text{ kW/mol}$ und liegt damit zwischen den in Tabelle 2.7 aufgeführten Werten für die Reformierung mit H_2O ($225,466 \text{ kJ/mol}$) und CO_2 ($259,5 \text{ kJ/mol}$) bei 800°C . Ein weiterer entscheidender Unterschied besteht in der Reformierungsmittelsbereitstellung, welche in der Abschätzung in Kapitel 2 vereinfacht nicht berücksichtigt und bei den simulierten Systemen mittels AAGR realisiert ist, wodurch sich der Systemwirkungsgrad ebenfalls erhöht. Darüber hinaus liegen die simulierten SOFC-Wirkungsgrade aufgrund der Eigenschaften des

untersuchten Zell-Design über den in Kapitel 2.3 angenommenen 50%.

Bereits verfügbare bzw. in Entwicklung befindliche SOFC-Systeme (siehe Tabellen 3.3 und 3.3) erreichen für alle untersuchten Brennstoffe überwiegend deutlich niedrigere elektrische Systemwirkungsgrade. Gründe dafür sind vor allem höhere mittlere Stromdichten, geringere Brenngasnutzungsgrade, die Verwendung von Stack-Konzepten ohne IIR/DIR und elektrische Kaskadierung sowie von Systemkonzepten ohne AAGR. Das Wirkungsgradsteigerungspotential dieser Aspekte wird im folgenden Kapitel beispielhaft für den Brennstoff Methan näher untersucht. Ausnahmen stellen zum Beispiel die SOFC-Systeme von CFCL [Fög09] (Erdgas, ASC-DIR-SOFC, Wasserdampfpreformierung) mit $\eta_{el,Sys} \approx 60\%$, dem FZ Jülich [BDPS11] (Erdgas, ASC-DIR-SOFC, AAGR) mit $\eta_{el,Sys} \approx 60\%$, Siemens-Westinghouse [Net05a] (Erdgas, IIR-SOFC, AAGR) mit $\eta_{el,Sys} \approx 58\%$, der Technische Universität München (Biocellus) [Fra09] (Biomasse, allotherme Vergasung) mit $\eta_{el,Sys} \approx 50\%$, dem Pacific Northwest National Laboratory [Pow12] (Methan, ER, AAGR) mit $\eta_{el,Sys} \approx 55\%$ und dem CUTEC-Institut [Die11] (Propan, ER, AAGR) mit $\eta_{el,Sys} \approx 42\%$ dar.

6.4 Untersuchung von System-Varianten

Ergänzend zu der Simulation von SOFC-Systemen für verschiedene Brennstoffe erfolgt eine simulative Untersuchung verschiedener System-Varianten mit

- Optionen zur Steigerung des elektrischen System-Wirkungsgrads,
- Optionen zur CO_2 -Abscheidung und
- Optionen zur SOFC-Kühlung und Abwärme-Integration.

Als Grundlage für die Simulation der verschiedenen Systemverschaltungen dienen die im vorangegangenen Kapitel untersuchten Systeme sowie die dazugehörigen Eingabewerte und Randbedingungen. Etwaige Abweichungen werden in den folgenden Beschreibungen der einzelnen Systeme aufgeführt.

6.4.1 Optionen zur Steigerung des System-Wirkungsgrads und zur CO_2 -Abscheidung

Die Simulation der verschiedenen System-Varianten mit dem Ziel der Untersuchung von Optionen zur Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrads sowie der Realisierung einer CO_2 -Abscheidung und deren Einfluss auf den elektrischen Systemwirkungsgrad erfolgt beispielhaft für die Brennstoffe Methan und Steinkohle (die angegebenen elektrischen Systemwirkungsgrade beziehen sich auf den von der SOFC abgegeben elektrischen Gleichstrom, d.h. die Wechselrichterverluste sind nicht berücksichtigt):

- CH_4 -SOFC-System mit POX und ESC-Stack älterer Bauart (Abbildung 6.81):
Als Grundlage für die Einordnung der Wirkungsgradsteigerungspotentiale erfolgt zunächst die simulative Untersuchung eines CH_4 -betriebenen SOFC-Systems mit partieller Oxidation (POx), d.h. einer Teilverbrennung des eingesetzten Methans mit Luft ($\lambda \approx 0,3$) zur Bereitstellung der Reformierungswärme und des Reformierungsmittels. SOFC und Reformierungs- bzw. POx-Reaktor sind weder thermisch noch stofflich (rück-)gekoppelt. Der eingesetzte SOFC-Stack basiert auf einem elektrisch nicht kaskadierten ESC-Design älterer Bauart mit einem hohen ASR von $0,75 \Omega cm^2$ [Die10]. Die aufgrund des hohen ASR und des N_2 -verdünnten Synthesegases niedrige Zellspannung sowie der geringe Brenngasnutzungsgrad von 80% führen zu einem schlechten elektrischen Zellwirkungsgrad von ca. 38%, was wiederum einen hohen Luftüberschuss zur Abführung der Abwärme erfordert. Der geringe elektrische Zell-Wirkungsgrad, die Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffes und die damit verbundene fehlende thermische und stoffliche (Rück-)Kopplung zwischen SOFC und Reformierungsreaktor sowie die hohe Gebläseleistung aufgrund des hohen Luftüberschusses führen zu einem vergleichsweise niedrigen elektrischen Systemwirkungsgrad von nur ca. 31%. Weiterhin bedingt der hohe Luftüberschuss eine große Wärmeübertragungsfläche beim Luftvorwärmer. Aufgrund der hohen Abgasverluste verbunden mit hohen Abgastemperaturen eignet sich ein entsprechendes System vor allem für Anwendungen, bei dem die Wärmenutzung im Vordergrund steht. Eine integrierte CO_2 -Abscheidung macht aufgrund der vorgeschalteten Verbrennung sowie der Nachverbrennung der Abgase und damit der Verdünnung des Anodenabgases keinen Sinn.
- CH_4 -SOFC-System mit POx und ASC-Stack (Abbildung 6.82):
Wird bei gleicher Systemverschaltung und Synthesegasbereitstellung mittels partieller Oxidation (POx) der ESC-SOFC-Stack älterer Bauart durch einen modernen ASC-SOFC-Stack mit einem niedrigen ASR

von $0,2\Omega\text{cm}^2$ ersetzt, steigt der elektrische Wirkungsgrad der SOFC signifikant auf ca. 48%. Der elektrische Systemwirkungsgrad steigt durch den erhöhten Zellwirkungsgrad und die aufgrund des reduzierten Luftüberschusses niedrigere Gebläseleistung, trotz Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffes und fehlende thermische Kopplung von SOFC und Reformierungsreaktor auf ca. 40%.

- **CH₄-SOFC-System mit ASC-Stack, externer Reformierung (ER) mit Wasserdampf als Reformierungsmittel (Abbildung 6.83):**
Eine weitere Option, den elektrischen Systemwirkungsgrad erheblich zu steigern stellt der Ersatz der partiellen Oxidation durch eine (Stack-) externe Reformierung (ER) mit Wasserdampf als Reformierungsmittel dar. Die Reformierung des Methans erfolgt dabei in einem allothermen, mittels der nachverbrannten SOFC-Abgase von außen beheizten Reformierungsreaktors unter Verwendung von mittels Abgasabwärme verdampftem Wasser. Die konstruktive Umsetzung kann beispielsweise mit einem Doppelrohrreaktor realisiert werden [Die11]. Durch den Wegfall der Teilverbrennung des Brennstoffes ist das Synthesegas nicht mehr durch Stickstoff verdünnt, wodurch der elektrische Wirkungsgrad der SOFC auf ca. 49% ansteigt. Aufgrund der indirekten thermischen Kopplung von SOFC und Reformier und dem Wegfall der Teilverbrennung des eingesetzten Brennstoffes, dem leicht erhöhten elektrischen Zellwirkungsgrads und der dadurch reduzierten Gebläseleistung erreicht das System einen elektrischen Wirkungsgrad von fast 58%.
- **CH₄-SOFC-System mit ASC-Stack, externer Reformierung (ER) und AAGR (Abbildung 6.84):**
Kommt bei sonst gleichem Systemaufbau statt extern zugeführtem Wasserdampf mittels Hochtemperatur-Gebläse teilrezirkuliertes Anodenabgas (AAGR) als Reformierungsmittel zum Einsatz, kann der elektrische Systemwirkungsgrad erneut erheblich gesteigert werden. Der elektrische Wirkungsgrad der SOFC sinkt durch die verstärkte Verdünnung des Synthesegases durch die rezirkulierten Abgasbestandteile, wie CO₂, zwar leicht auf ca. 47% ab, insgesamt steht der SOFC aber ein erhöhter Synthesegasstrom zur Verfügung. Dies führt zu einer höheren elektrischen Leistungsabgabe und schließlich zu elektrischen Systemwirkungsgraden von fast 65%.
- **CH₄-SOFC-Systeme mit DIR-ASC-Stack (mit und ohne Kaskadierung), hohem U_f und AAGR (Abbildungen 6.67 und 6.85):**
Um den elektrischen System-Wirkungsgrad weiter zu steigern, besteht die Möglichkeit SOFC-Stacks mit direkter, interner Reformierung (DIR) und erhöhter Brenngasausnutzung von beispielsweise 90% einzusetzen. Der bereits im vorangegangenen Kapitel 6.3 simulierte CH₄-SOFC-System (Abbildung 6.67) erreicht zunächst ohne elektrische Kaskadierung (Abbildung 6.85) durch die Stack-interne Nutzung der Abwärme für die Reformierung des Brennstoffes mit teilrezirkuliertem Anodenabgas (AAGR) einen elektrischen Zellwirkungsgrad von ca. 50% und einen elektrischen Systemwirkungsgrad von 65,3%. Die direkte, interne Nutzung der Abwärme und der hohe elektrische Zellwirkungsgrad führen zu einer erheblichen Reduzierung des für die Kühlung der SOFC benötigten Luftüberschusses und damit zu einer geringeren Gebläseleistung. Durch die Erhöhung des Brenngasumsatzes entsteht mehr direkt nutzbare Abwärme in der SOFC und weniger Wärme in der Nachbrennkammer. Allerdings sinkt dadurch auch die Zellspannung. Dieser Nachteil kann durch eine elektrische Kaskadierung der SOFC kompensiert werden: Die serielle Verschaltung von in diesem Fall 8 Zellen in Strömungsrichtung des Brenngases bedingt eine deutliche Anhebung der mittleren Zellspannung und damit auch des elektrischen Zellwirkungsgrads auf ca. 52%. Der erhöhte Zellwirkungsgrad sowie die damit verbundene reduzierte Gebläseleistung resultieren in einem elektrischen Systemwirkungsgrad von ca. 69%.
- **CH₄-SOFC-Systeme mit kaskadiertem DIR-ASC-Stack, hohem U_f , AAGR und RC-/ORC-Kreislauf zur Abwärmenutzung (Abbildungen 6.86 und 6.87):**
Zur weiteren Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrads kann das bereits simulierte CH₄-SOFC-System mit kaskadiertem DIR-ASC-Stack, hohem U_f und AAGR (Abbildung 6.67) um einen Clausius-Rankine-Dampf-Kreisprozess (Rankine-Cycle (RC)) zur Nutzung der Abgaswärme zur Stromproduktion erweitert werden. Bei dem simulierten geschlossenen Dampfkraftprozess kommt Wasser als Arbeitsmedium zum Einsatz. Das den Luftvorwärmer verlassende noch heiße Abgas wird genutzt, um vorher mittels Pumpe das auf einen erhöhten Druck von hier 3bar gebrachte Wasser zu verdampfen. Der Wasserdampf wird unter Abgabe mechanischer Leistung in einer Dampfturbine entspannt und anschließend wieder kondensiert. Mit der mechanischen Leistung der Dampfturbine wird zunächst die Pumpe angetrieben und der Rest mittels Generator in elektrische Leistung gewandelt. Dadurch wird der elektrische Systemwirkungsgrad im Vergleich zum System mit rein thermischer Abwärmenutzung um fast 4 Prozentpunkte auf nahezu 72% gesteigert. Aufgrund der nur moderaten Wirkungsgrad-Steigerung bei vergleichsweise hohem anlagentechnischen Aufwand, ist der Einsatz entsprechender Anlagen nur bei hohen System-Leistungen sinnvoll. Aufgrund der niedrigen Abgastemperaturen kommen zur Abwärmenutzung alternativ auch ORC-Kreisläufe (Organic Rankine Cycle) mit organischen Arbeitsmedien mit einer niedrigen Verdampfungstemperatur, wie Isobutan (C₄H₁₀), in Frage. Für die simulierte Konfiguration mit einem Betriebsdruck von 19bar kann der Gesamtwirkungsgrad allerdings nur um ca. 3 Prozent-

punkte auf nahezu 71% gesteigert werden. Durch eine Optimierung des Gesamtsystems zur Ermittlung der jeweils optimalen Betriebsparameter besteht die Möglichkeit, den Systemwirkungsgrad weiter zu steigern.

- CH₄-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, AAGR und Druckaufladung (Abbildung 6.88):**
 Auch die Erhöhung des Systemdrucks stellt eine potentielle Option zur Erhöhung des elektrischen Systemwirkungsgrads dar [Leu11]. Wie bereits in Kapitel 6.2.4 gezeigt (Abbildung 6.49) führt eine Druckerhöhung zur Anhebung der Nernst- bzw. Zellspannung und damit zu einem erhöhten elektrischen Zellwirkungsgrad. Durch die Entspannung der heißen Abgase lässt sich mittels eines Expanders zusätzliche mechanische bzw. elektrische Leistung generieren. Allerdings wird vor allem für die Verdichtung der Frischluft ein Großteil der durch die Druckerhöhung zusätzlich erzeugten elektrischen Leistung wieder aufgebraucht. Die bei dem untersuchten System vorliegende, niedrige Turbineneintrittstemperatur und der daraus resultierende vergleichsweise niedrige Betriebsdruck von 3,5bar führen trotz einer Anhebung des elektrischen Wirkungsgrads der SOFC auf ca. 54% aufgrund der stark erhöhten Verdichterleistung zu einer Absenkung des elektrischen Systemwirkungsgrads um ca. 1 Prozentpunkt. Durch eine Optimierung der Systemverschaltung und der einzelnen Betriebsparameter in Bezug auf erhöhte Betriebsdrücke ist die Erzielung einer moderaten Wirkungsgradsteigerung wahrscheinlich. Unabhängig davon ist der anlagentechnische Aufwand bei druckaufgeladenen Systemen deutlich größer.
- CH₄-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, CO₂-Reformierung und CO₂-Abscheidung (Abbildung 6.89):**
 Wird bei dem bereits simulierten CH₄-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und AAGR (Abbildung 6.67) auf eine Nachverbrennung und damit der Zusammenführung der Abgase verzichtet, kann das im Anodenabgas enthaltenen CO₂, wie in Kapitel 2 beschrieben, durch Abkühlung des Abgases und der damit verbundenen Kondensation eines Großteils des Wasserdampfanteils, abgeschieden werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die SOFC mit hohen Brenngasnutzungsgraden betrieben wird, da die nicht umgesetzten Brenngase ohne weitere Maßnahmen im CO₂-Strom verbleiben. Die mit Umgebungstemperatur in das System eintretende Frischluft verfügt über eine ausreichende Wärmeaufnahmekapazität, um das Anodenabgas auf für die Wasserdampfkondensation notwendige Temperaturen abzukühlen und dabei zusätzlich die entstehende Kondensationswärme aufzunehmen. Ein Teil des dann hauptsächlich aus CO₂ bestehenden Abgasstroms wird anschließend mittels eines Gebläses als Reformierungsmittel rezirkuliert. Die Teilrezirkulation des CO₂ führt zur Aufkonzentration des CO₂ im Kreislauf sowie zu einem Synthesegas mit hohem CO-Anteil. Wie in Tabelle 2.7 dargestellt, liegt die CH₄-CO₂-Reformierungswärme über der von CH₄-H₂O. Nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe kann somit bei der Reformierung mit CO₂ mehr Abwärme in chemische Energie des Synthesegases umgewandelt und der zur Kühlung der SOFC erforderliche Luftüberschuss abgesenkt werden. Beides führt trotz CO₂-Abscheidung zu einer Erhöhung des elektrischen Systemwirkungsgrads auf ca. 71%. Die im abgeschiedenen CO₂ noch vorhandenen Anteile von H₂ und CO können je nach Weiternutzungs- bzw. Deponierungsart zu Problemen führen und stellen einen unnötigen energetischen Verlust dar. Wie im folgenden Kapitel 6.5 gezeigt, können die verbleibenden Bestandteile beispielsweise unter Verwendung eines Membranreaktors umgewandelt und rezirkuliert werden.
- SOFC-System mit allothermer Steinkohle-Druckvergasung und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung (Abbildung 6.90):**
 Analog zu dem Methan-betriebenen SOFC-System kann bei der Verwendung von Steinkohle als Brennstoff eine CO₂-Abscheidung durch die Kondensation des im Anodenabgases enthaltenen Wasserdampfes realisiert werden. Um die nach der Kondensation noch im CO₂-Strom enthaltenen brennbaren Gasbestandteile H₂ und CO vom CO₂ zu trennen, wird das System bei einem erhöhten Druck von 10bar betrieben. Dies ermöglicht den Einsatz eines Membranreaktors, in dem CO mittels katalysierter Shift-Reaktion in H₂ und CO₂ umgewandelt und H₂ simultan mittels einer Palladium-basierten Membran abgetrennt wird (vergl. Kapitel 4.2.2.2). Die Retentatseite des Membranreaktors wird mit Wasserdampf gespült und gekühlt, welcher dem Vergaser dann als Vergasungsmittel zugeführt wird. Nach dem Verlassen des Membranreaktors muss das Wasserdampf-/Brenngasgemisch dazu auf Vergaserdruckniveau verdichtet werden. Die Druckaufladung des Systems führt wie bereits erwähnt zu einem erhöhten elektrischen Zellwirkungsgrad und zu einem hohen Methan-Anteil im Synthesegas. Beides senkt den für die Kühlung der SOFC erforderlichen Luftüberschuss und damit die Verdichterleistung. Demgegenüber steht die Druck-bedingte Zunahme der Verdichterleistung, welche durch die von den Expandern generierte Leistung aufgrund der vergleichsweise niedrigen Turbineneintrittstemperaturen nicht kompensiert werden kann. Das nach dem Membranreaktor nahezu ausschließlich aus CO₂ und H₂O bestehende Anodenabgas wird soweit abgekühlt, dass der Wasserdampf fast vollständig kondensiert und das dann nahezu in Reinstform vorliegende CO₂ für Transport, Deponierung oder Weiterverwendung in einer mehrstufigen, zwischengekühlten Anlage auf 110bar verdichtet und verflüssigt werden kann. Im Vergleich zu dem in Abbildung 6.76 dargestellten Steinkohle-betriebenen SOFC-System ohne CO₂-Abscheidung erreicht das System mit CO₂-Abscheidung und -Verdichtung mit 58,5% einen nur um ca. 1,5 Prozentpunkte redu-

zierten elektrischen Systemwirkungsgrad.

In Abbildung 6.80 sind die Potentiale der untersuchten Optionen zur Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrad sowie die in der Simulation ermittelten absoluten elektrischen Systemwirkungsgrade für folgende CH_4 -SOFC-Systeme ohne CO_2 -Abscheidung dargestellt:

- POx, ESC-Stack mit $U_f = 80\%$ (Abbildung 6.81)
- POx, ASC-Stack mit $U_f = 80\%$ (Abbildung 6.82)
- ER mit H_2O , ASC-Stack mit $U_f = 80\%$ (Abbildung 6.83)
- ER mit AAGR, ASC-Stack mit $U_f = 80\%$ (Abbildung 6.84)
- DIR mit AAGR, ASC-Stack mit $U_f = 90\%$ (Abbildung 6.85)
- DIR mit AAGR, ASC-Stack mit $U_f = 90\%$ und Kaskadierung (Abbildung 6.67)
- DIR mit AAGR, ASC-Stack mit $U_f = 90\%$ und Kaskadierung, Rankine Cycle (RC) (Abbildungen 6.86)

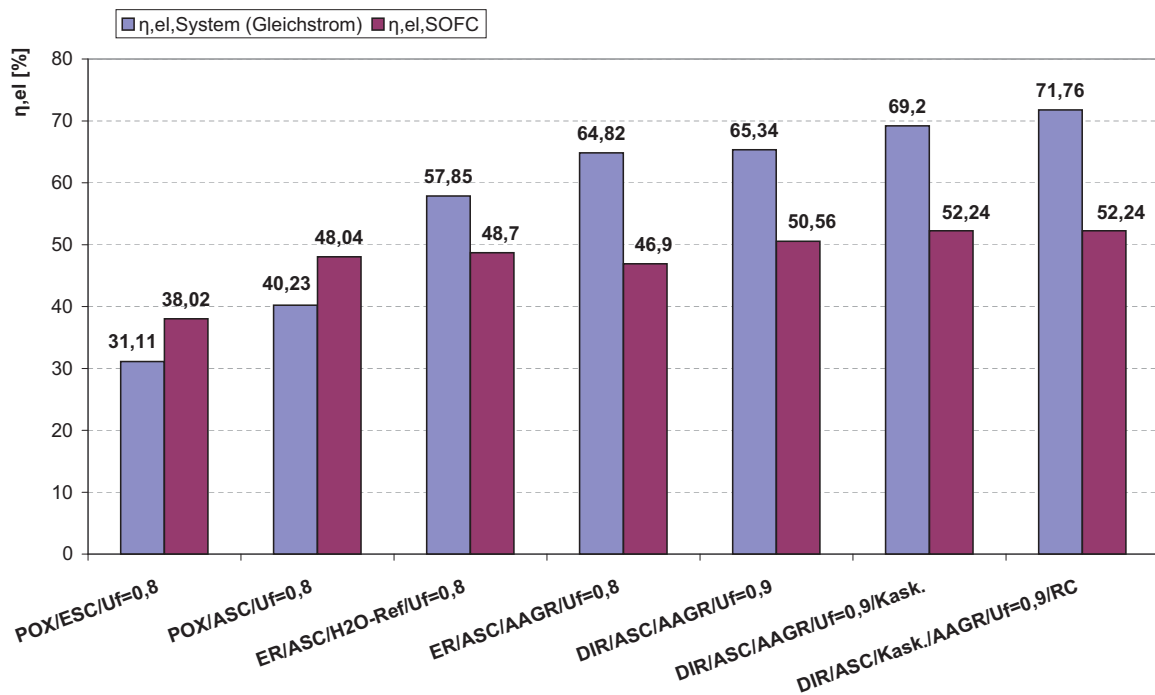
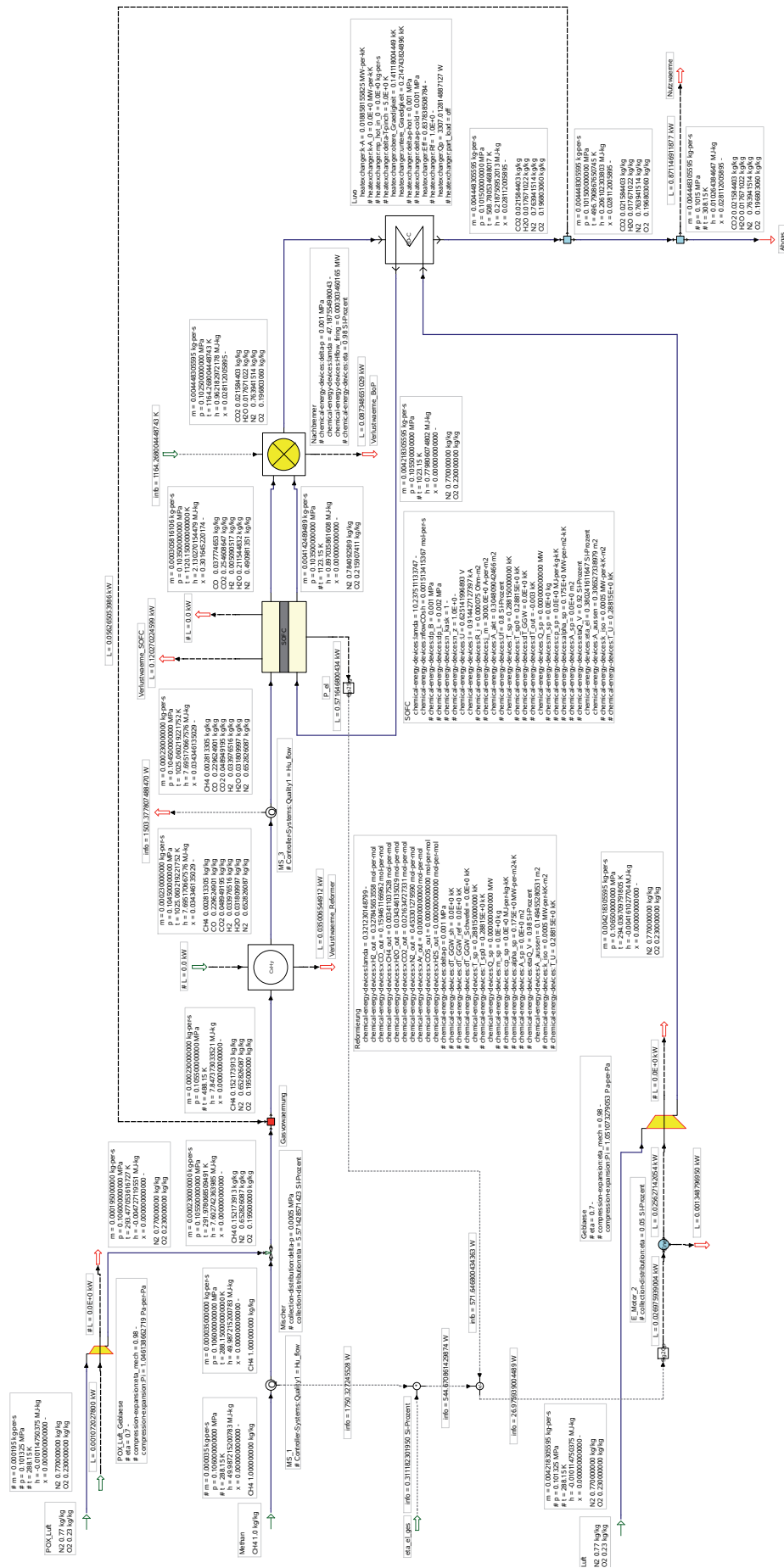


ABBILDUNG 6.80: Optionen zur Steigerung des el. System-Wirkungsgradsteigerung von CH_4 -SOFC-Systemen

ABBILDUNG 6.81: CH_4 -SOFC-System mit POX und ESC-Stack älterer Bauart

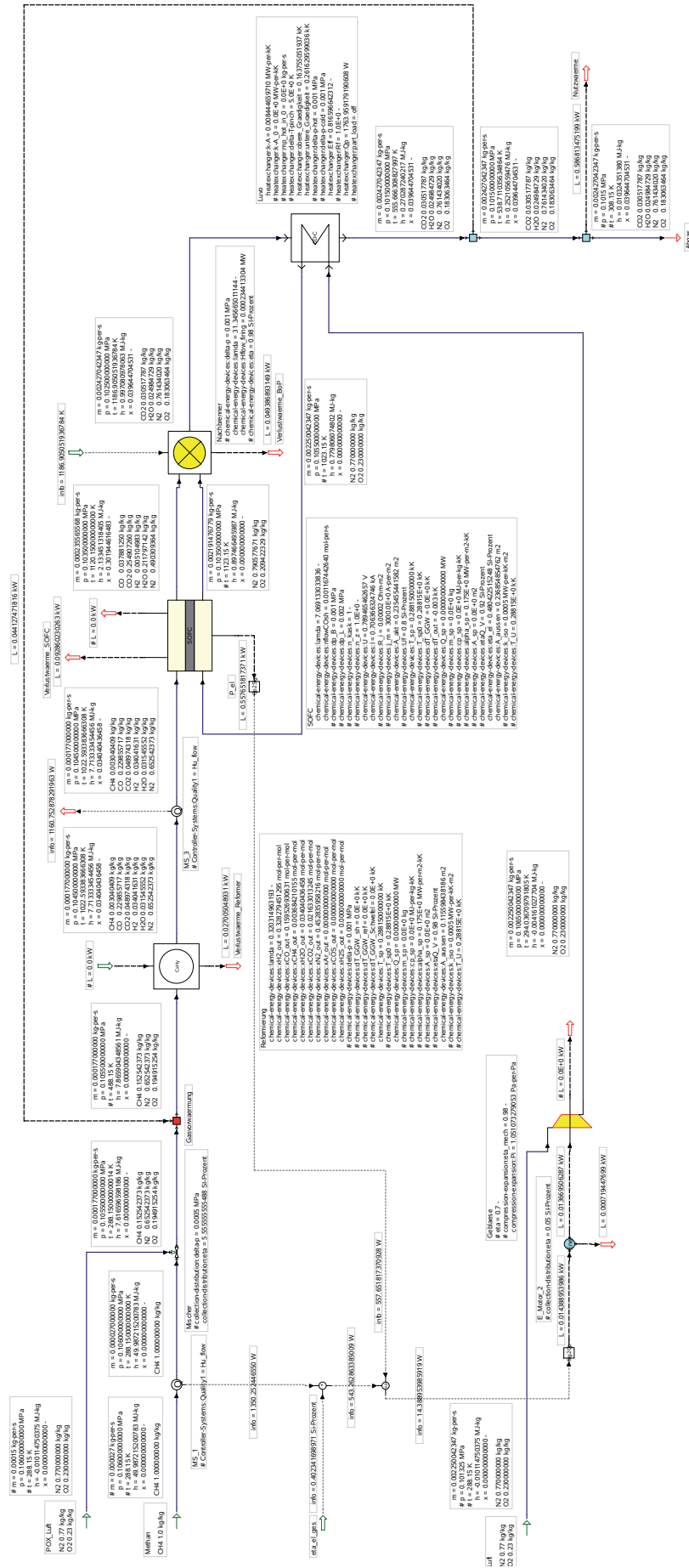


ABBILDUNG 6.82: CH_4 -SOFC-System mit POX und ASC-Stack

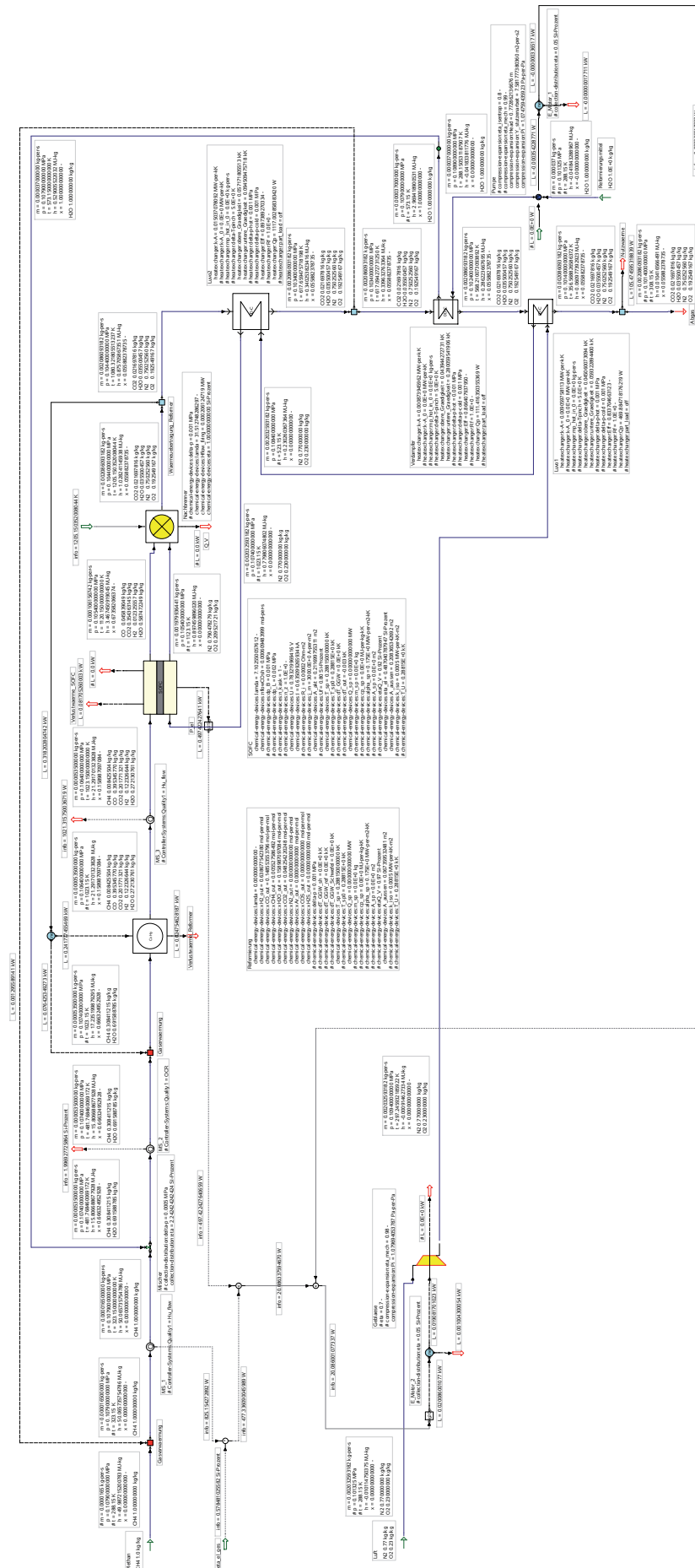


ABBILDUNG 6.83: CH_4 -SOFC-System mit ASC-Stack, externer Reformierung (ER) und Wasserdampf als Reformierungsmittel

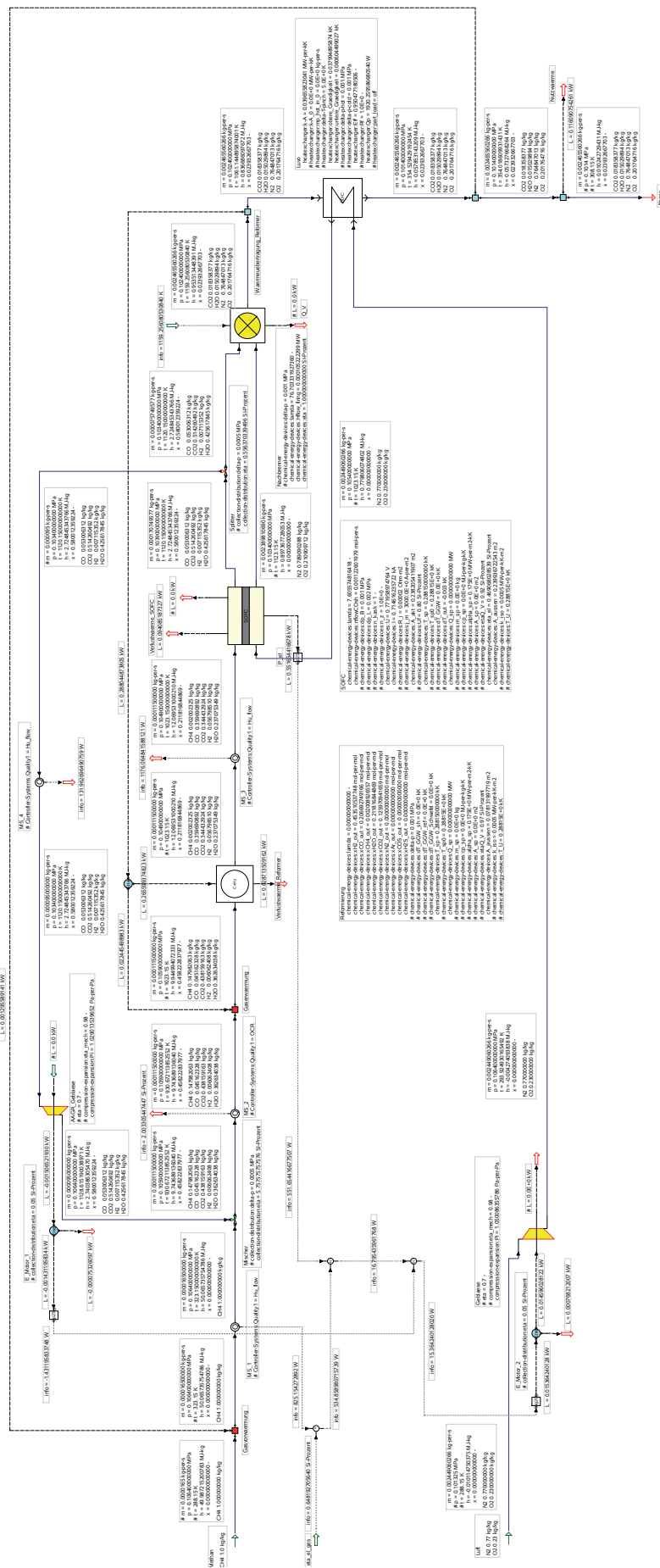
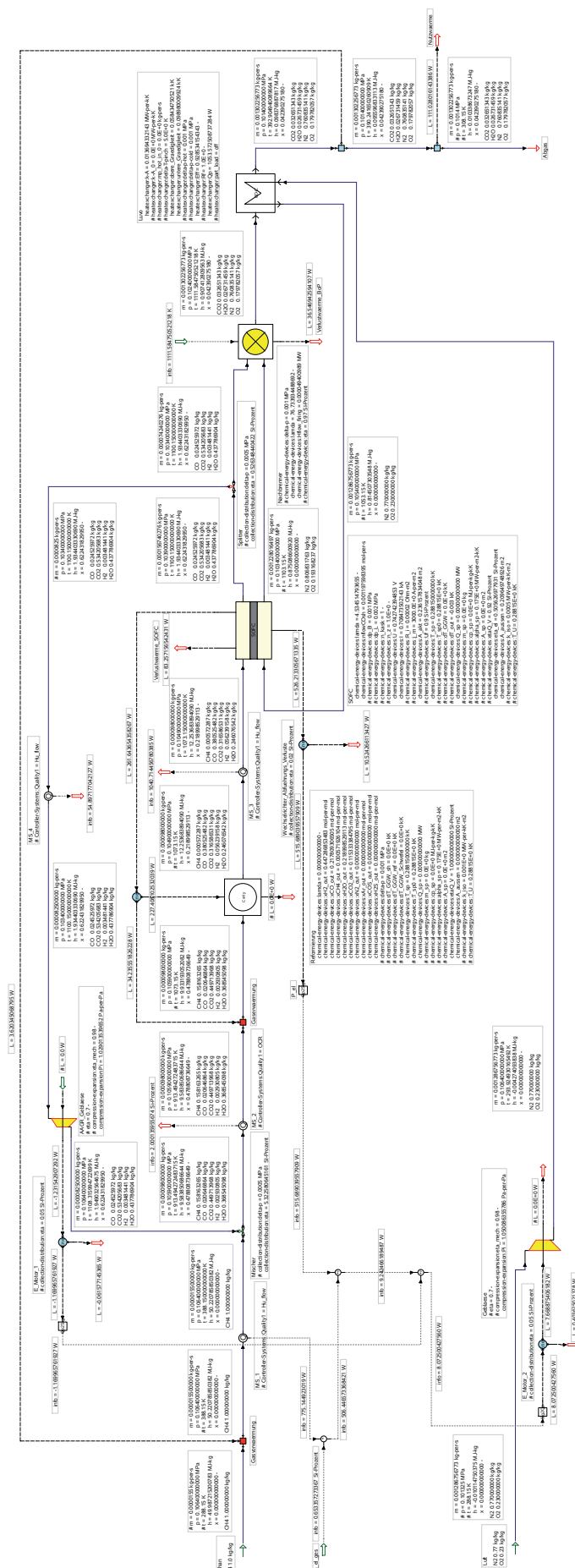
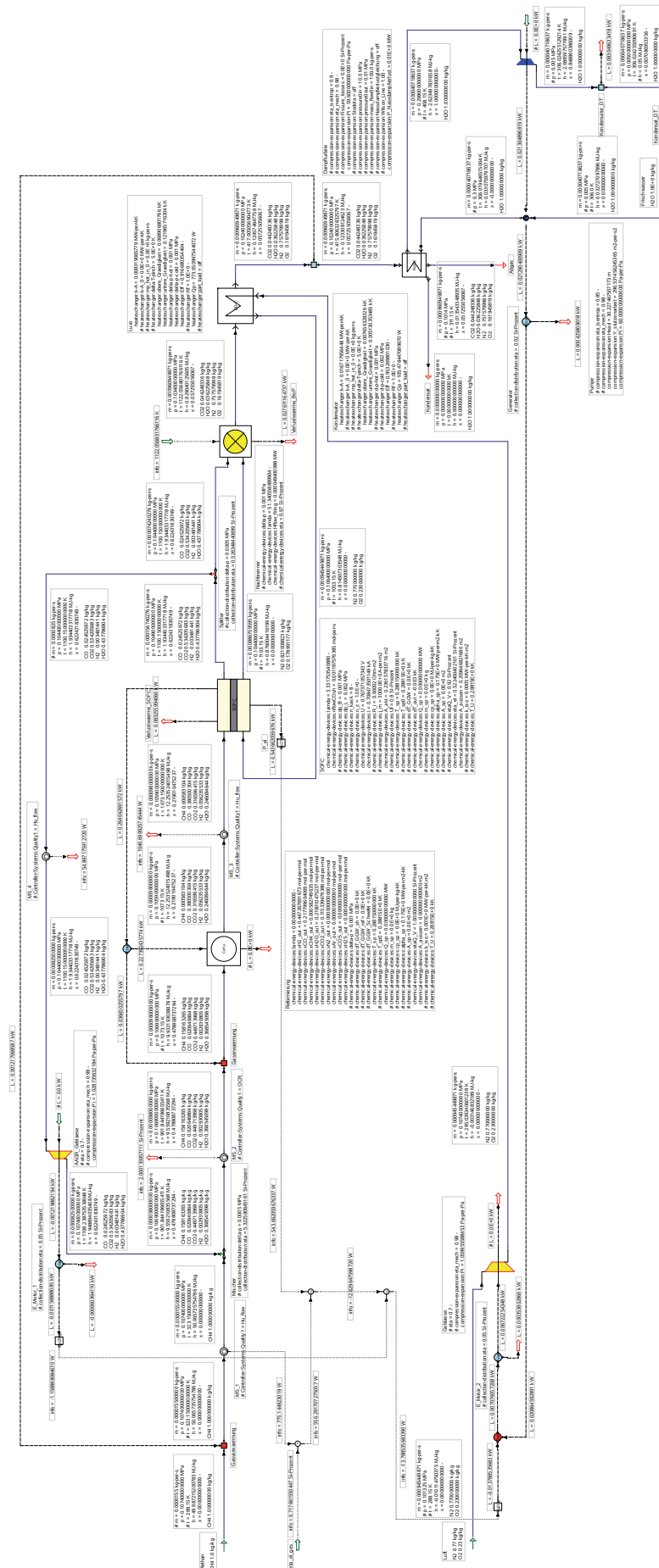
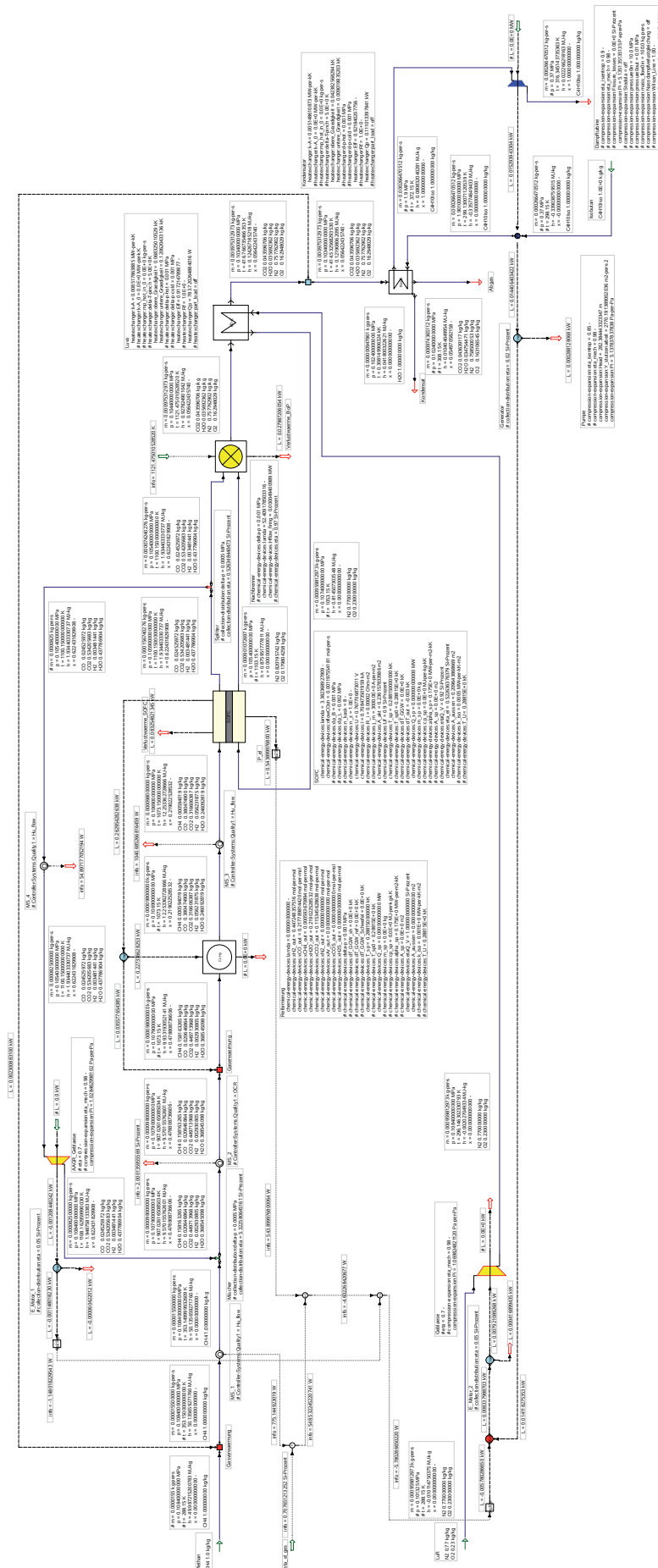
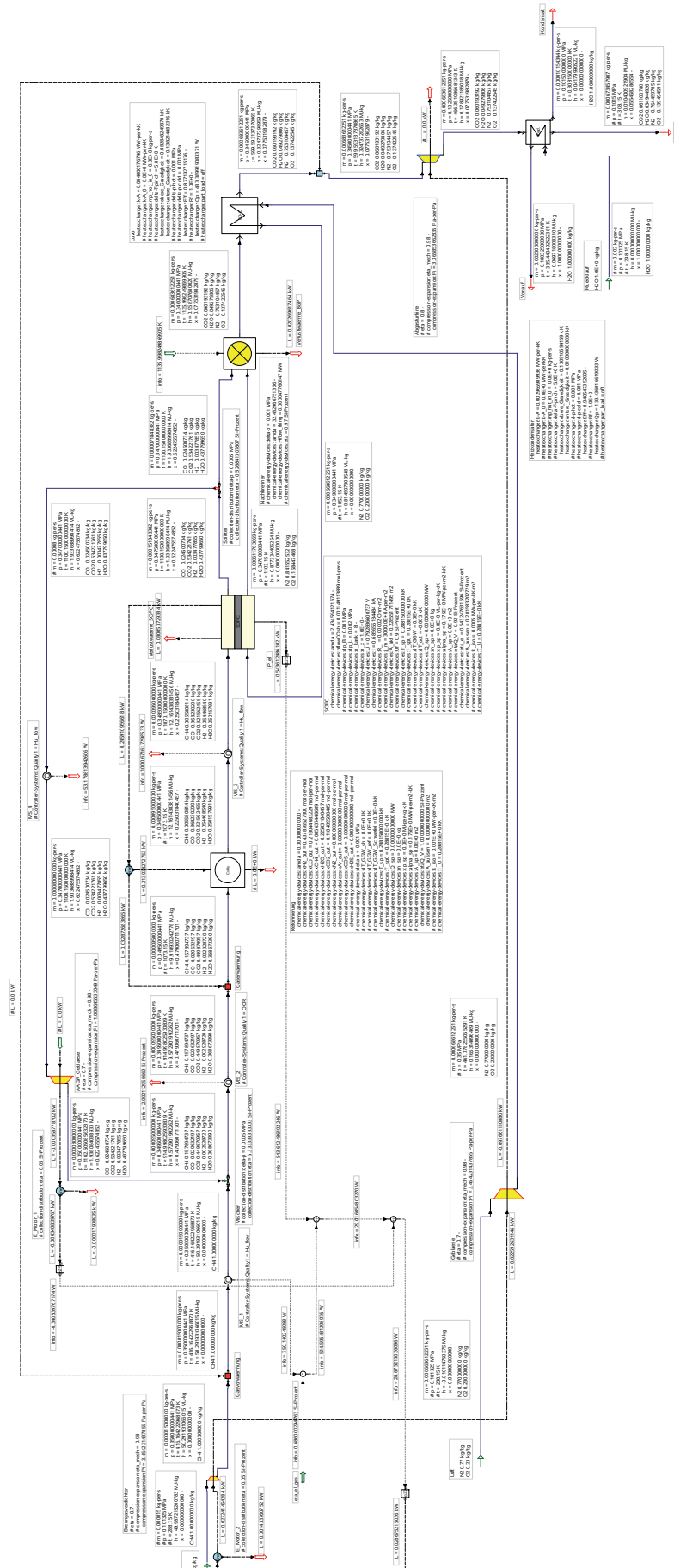


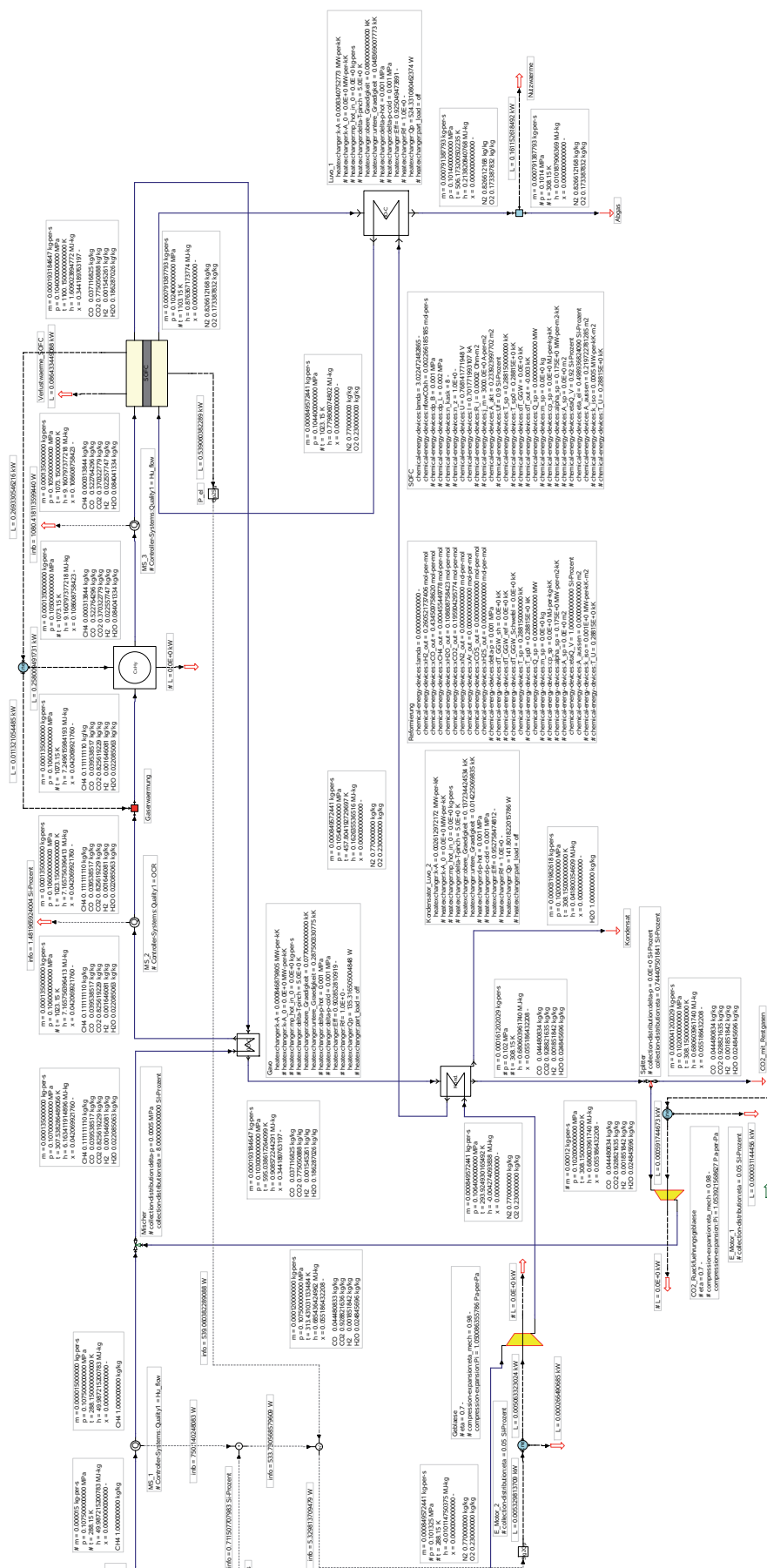
ABBILDUNG 6.84: CH_4 -SOFC-System mit ASC-Stack, externer Reformierung (ER) und AAGR

ABBILDUNG 6.85: CH_4 -SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, hohem U_f und AAGR

ABBILDUNG 6.86: CH₄-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, AAGR und RC-Abwärmenutzung

ABBILDUNG 6.87: CH_4 -SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, AGR und ORC-Abwärmenutzung

ABBILDUNG 6.88: CH_4 -SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, AAGR und Druckaufladung

ABBILDUNG 6.89: CH₄-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, CO₂-Reformierung und CO₂-Abscheidung

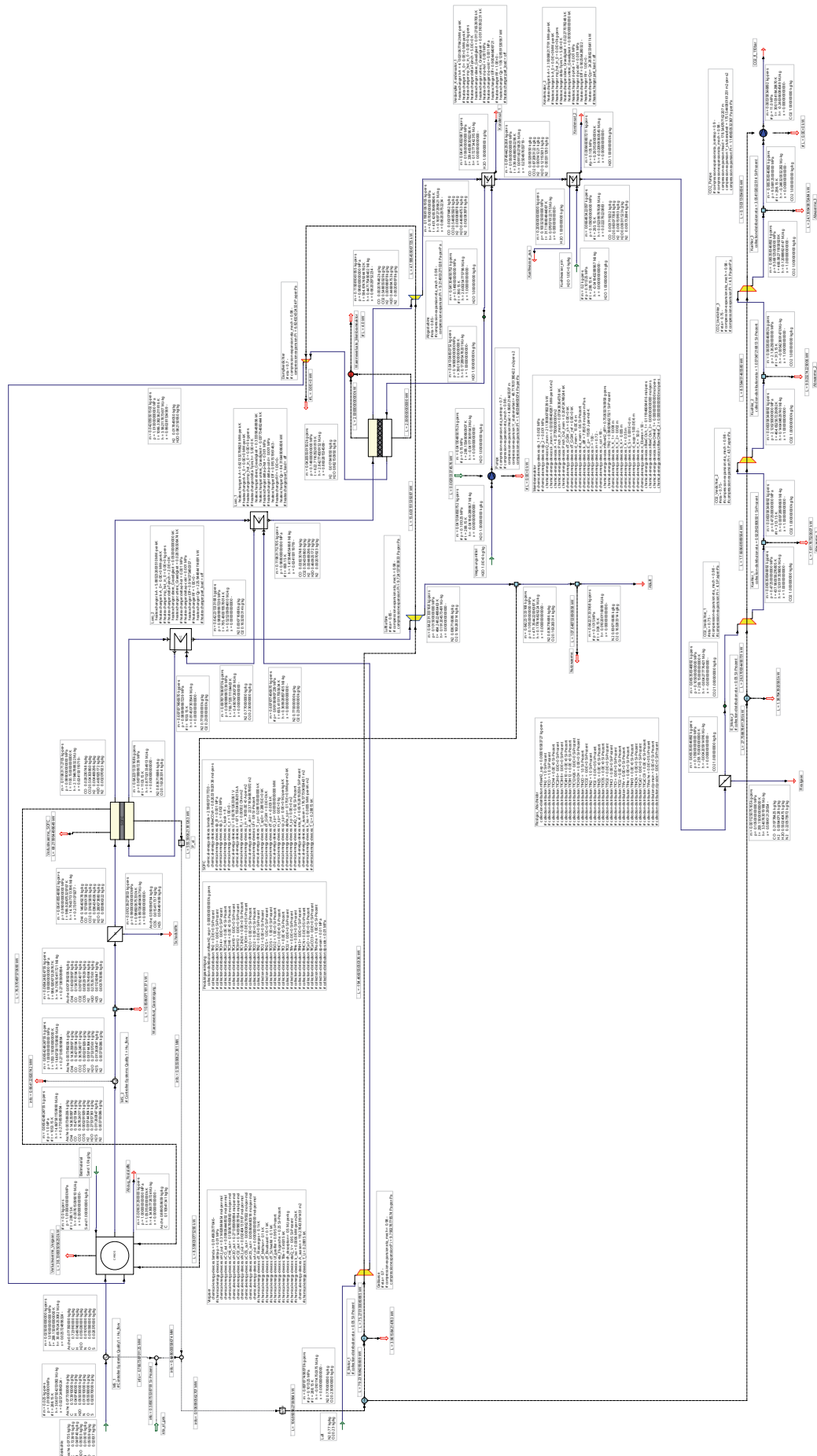


ABBILDUNG 6.90: SOFC-System mit allothermer Steinkohle-Druckvergasung und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung

6.4.2 Optionen zur SOFC-Kühlung und zur Abwärme-Integration

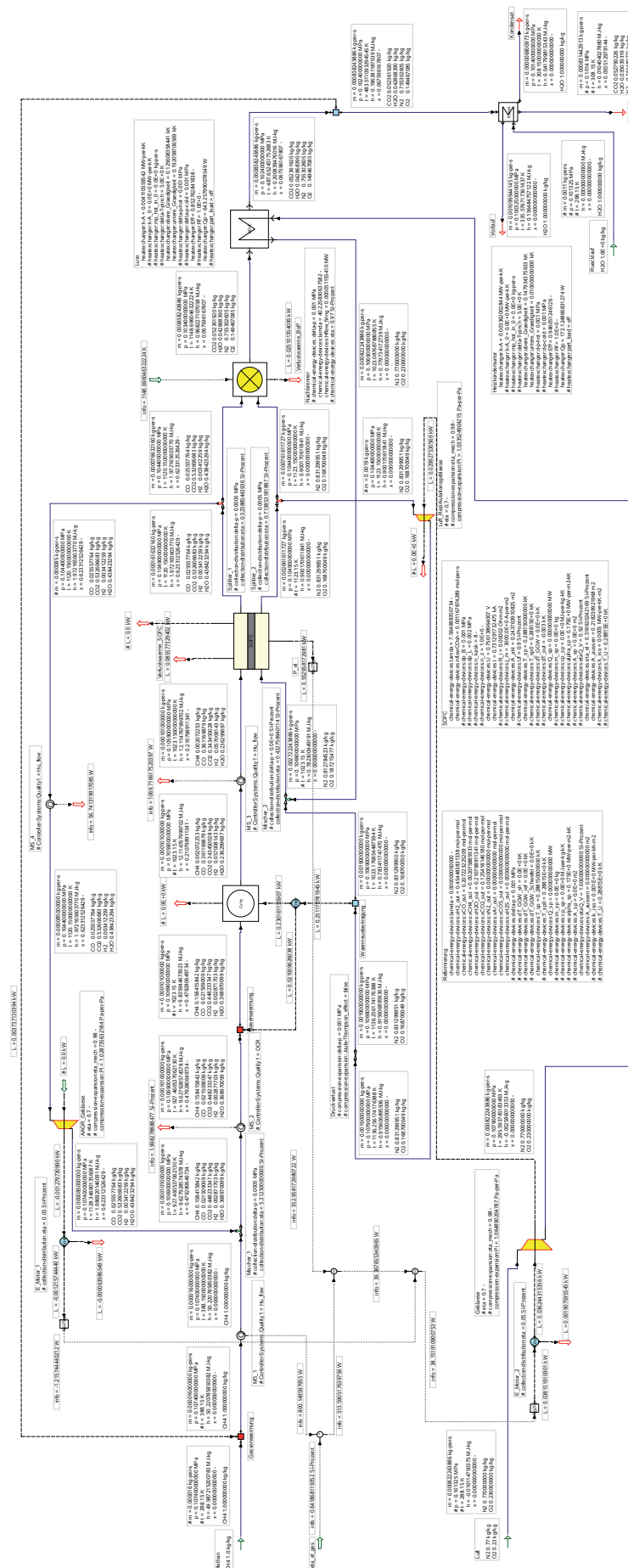
Ergänzend zur Untersuchung von Optionen zur Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrads und zur CO_2 -Abscheidung werden im Folgenden eine Auswahl an Optionen zur Realisierung der SOFC-Kühlung bzw. der Integration und Übertragung der SOFC-Abwärme in Reformierungs- bzw. Vergasungsreaktor hinsichtlich Machbarkeit und Auswirkung auf das Betriebsverhalten beispielhaft für die Brennstoffe Methan, Propan und Steinkohle analysiert:

- CH_4 -SOFC-System mit externer Reformierung (ER), AAGR und Kathodenloop (Abbildung 6.91):
 Als Alternative zu der in Abbildung 6.84 gezeigten Verschaltung mit externer Reformierung (ER) und AAGR kann das System derart modifiziert werden, dass der allotherme Reformierungsreaktor nicht mittels der nachverbrannten Abgase von außen beheizt wird, sondern mit vor der Nachbrennkammer abgezweigtem mittels Hochtemperatur-Gebläse teilrezirkuliertem Kathodenabgas, welches der Frischluft vor der SOFC wieder zugemischt wird. Um die entsprechende Wärmemenge von SOFC an den Reformierungsreaktor zu übertragen, muss bei einem $\lambda \approx 7$ ca. 75% des Kathodengases über den Kathodenloop rezirkuliert werden. Der Vorteil dieser Verschaltung ist, dass nicht die gesamte für die Kühlung der SOFC erforderliche Luft als Frischluft bzw. anschließend als Abgas durch den Luftvorwärmer mit entsprechend hoher Wärmeübertragungsleistung geführt werden muss. Darüber hinaus stellt der über das Hochtemperatur-Gebläse regelbare, rezirkulierte Luftmassenstrom einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Regelung des Systems dar. Die durch die geringere zu fördernde Frischluftmenge reduzierte Gebläseleistung wird allerdings durch die aufgrund der hohen Temperaturen deutlich gesteigerte Leistungsaufnahme des Hochtemperatur-Gebläses überkompensiert. Die Reduzierung des O_2 -Partialdrucks in der SOFC hervorgerufen durch die Teilrezirkulation des Kathodenabgases führt zu geringeren Zellspannungen und damit ebenfalls zu einem geringeren elektrischen Systemwirkungsgrad, welcher aber mit ca. 64% nur wenig unter dem des in Abbildung 6.84 gezeigten Systems ohne Kathodenloop liegt.
- C_3H_8 -SOFC-System mit Vorreformierung, DIR-ASC-SOFC und AAGR (Abbildung 6.92):
 Um das Risiko der Rußbildung beim Einsatz von höheren Kohlenwasserstoffen, wie Propan, in einem SOFC-Stack mit direkter interner Reformierung zu reduzieren, kann ein Vorreformer zum Einsatz kommen [Lar03]. Dabei wird der Kohlenwasserstoff bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von je nach Brennstoff $350 - 500^\circ\text{C}$ [Lar03] mittels Zuführung von entsprechend vorgewärmten Reformierungsmittel ggf. katalytisch unterstützt in Methan umgewandelt, welches direkt in der SOFC umgesetzt werden kann. Als Reformierungsmittel kommt, wie bei dem bereits in Kapitel 6.3 simulierten Propan-betriebenen System (Abbildung 6.69), Anodenabgas zum Einsatz, welches mittels Injektor unter Ausnutzung des Propanvordrucks (Druckgasflasche) rezirkuliert wird. Der Wirkungsgrad des Injektors bzw. der rezirkulierbare Anodenabgas-Massenstrom wird durch die Vorwärmung des kalten Treibgases und gleichzeitige Abkühlung des heißen Saugmassenstroms erhöht. Die Einstellung einer optimalen Reaktionstemperatur im Vorreformierungsreaktor wird durch einen mit dem Reaktor zweifach in Reihe geschalteten Wärmeübertrager realisiert. Der Rest des Systemaufbaus sowie der elektrische Systemwirkungsgrad bleiben im Vergleich zu dem System ohne Vorreformierung (Abbildung 6.69) unverändert.
- CH_4 -SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, erhöhtem Brennstoffüberschuss und AAGR-Anodenloop (Abbildung 6.93):
 Hohe Brenngasnutzungsgrade von $\geq 90\%$ können vor allem bei ungleichmäßiger Verteilung der Brenngase über der Zelle zu Anodenoxidation und damit erhöhter Degradation führen. Die Absenkung des Brenngasnutzungsgrads bedingt aber eine verstärkte Umsetzung der Brenngase in der Nachbrennkammer und damit eine Absenkung des elektrischen Systemwirkungsgrads. Dies kann durch eine erhöhte Rezirkulation des Anodenabgases kompensiert werden. Statt nachverbrannt zu werden, reichern sich die Brenngase im Anodenloop an, wodurch aufgrund der höheren Brenngaspartialdrücke die Zellspannung ansteigt. Darüber hinaus steigt aufgrund des erhöhten Synthesegasmassenstroms der Wärmebedarf des allothermen Reformierungsreaktors an, was durch die Verschaltung nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe zu einer verstärkten Kühlung der SOFC und damit zu einer Absenkung des benötigten Luftüberschusses führt. Zusätzlich entsteht in der SOFC aufgrund des geringeren Brenngasnutzungsgrads weniger Abwärme, was ebenfalls ein stark reduzierten Luftüberschuss und folglich eine geringere Gebläseleistung und im Luftvorwärmer zu übertragenen Wärmemenge zur Folge hat. Der sehr niedrige Luftüberschuss von ca. 1,5 bedingt allerdings ebenfalls niedrige O_2 -Partialdrücke am Austritt der SOFC und damit verbunden einen reduzierten Zellwirkungsgrad, wodurch der elektrische Systemwirkungsgrad im Vergleich zu dem System mit hoher Brenngasausnutzung (Abbildung 6.67) um ca. 1 Prozentpunkt auf ca. 68% abfällt.
- CH_4 -SOFC-System mit ASC-Stack und gestufter interner Reformierung (Gradual Internal Reforming (GIR)) (Abbildung 6.94):

Bei der schrittweisen bzw. gestuften internen Reformierung auf der Anode wird das Brenngas ohne nennenswerten H_2O - bzw. CO_2 -Überschuss zugeführt (STCR bzw. OCR < 1). Die Reformierung erfolgt mit dem bei der elektrochemischen Oxidation von H_2 und CO nach und nach entstehendem H_2O und CO_2 . Aufgrund des stark reduzierten OCR bzw. STCR am Eintritt der SOFC steigt die Gefahr der Rußbildung auf der Anode weshalb der Einsatz spezieller (Katalysator-) Materialien notwendig ist. Der Vorteil der gestuften internen Reformierung besteht vor allem in der homogenen Temperaturverteilung über der Zelle und der aufgrund der geringeren Verdünnung durch H_2O und CO_2 erhöhten Zellspannung. Der daraus resultierende erhöhte Zellwirkungsgrad bedingt einen geringeren zur Kühlung benötigten Luftüberschuss. Der elektrische Systemwirkungsgrad bleibt mit ca. 69% gegenüber dem SOFC-System ohne GIR (Abbildung 6.67) nahezu unverändert.

- SOFC-Systeme mit allothermer Steinkohle-Vergasung und He-/ CO_2 -Wärmeverschiebesystem (Abbildungen 6.95 und 6.96):

Um einen Teil der Abwärme der SOFC in den allothermen Vergasungsreaktor zu verschieben (indirekter Reformierung (IR)) müssen sowohl in die SOFC als auch in den Vergasungsreaktor Wärmeübertrager integriert sein, welche von einem Wärmeträgerfluid mit möglichst hohem spezifischem Wärmeaufnahmevermögen, wie Helium und Kohlendioxid, durchströmt werden [RHK88]. Aufgrund der geringen Betriebstemperaturdifferenz zwischen SOFC und Vergaser von 50 – 150K sind auch die für die Wärmeübertragung zwischen dem Wärmeträgermedium und den Medien in den Reaktoren zur Verfügung stehenden Temperaturdifferenzen vergleichsweise klein. Um die erforderlichen Wärmemengen zu übertragen, bedingt dies hohe Massenströme und damit einen hohen Leistungsbedarf zur Förderung der Gase. Die Förderung des notwendigen Helium-Massenstroms von 0,22kg/s führt im Vergleich zu dem Steinkohle-SOFC-System ohne Berücksichtigung eines aktiven Wärmeverschiebungssystems (Abbildung 6.76) zu einer Reduzierung des elektrischen Systemwirkungsgrads um ca. 3 Prozentpunkten auf ca. 57%, wohingegen die Förderung des notwendigen Kohlendioxid-Massenstroms von 0,92kg/s eine Reduzierung von nur ca. 1 Prozentpunkt auf ca. 59% mit sich bringt.

ABBILDUNG 6.91: CH₄-SOFC-System mit externer Reformierung (ER), AGR und Kathodenloop

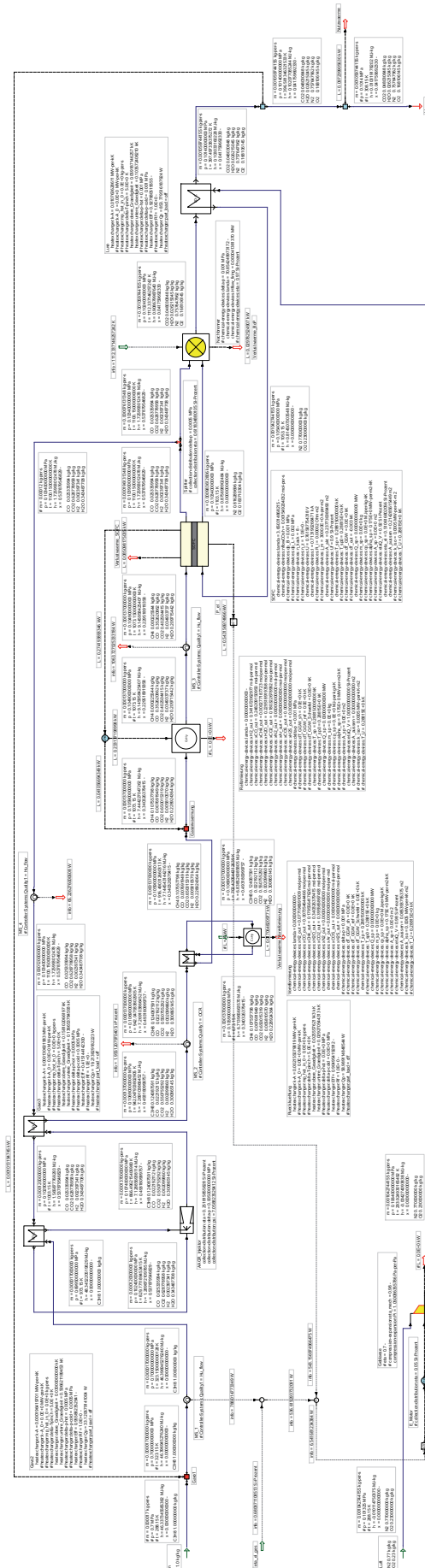


ABBILDUNG 6.92: C_3H_8 -SOFC-System mit Vorreformierung, DIR-ASC-SOFC und AAGR

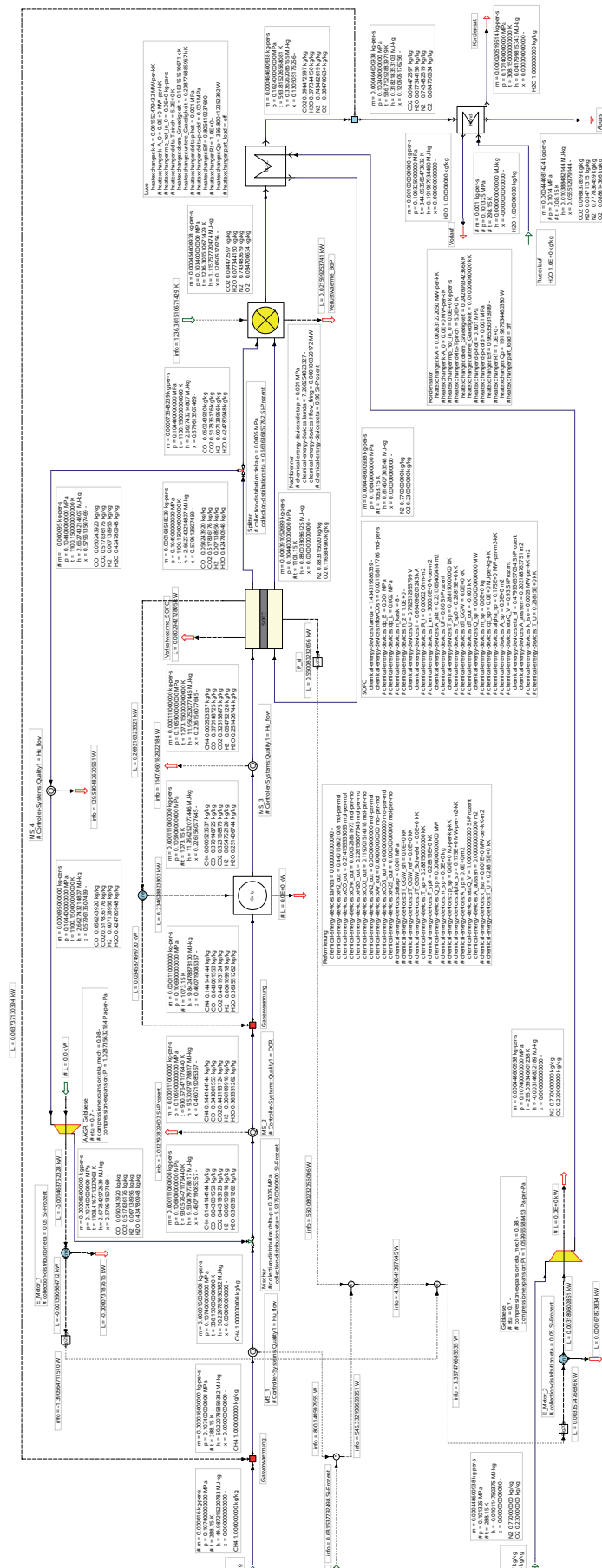


ABBILDUNG 6.93: CH_4 -SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, erhöhtem Brennstoffüberschuss und AAGR-Anodenloop

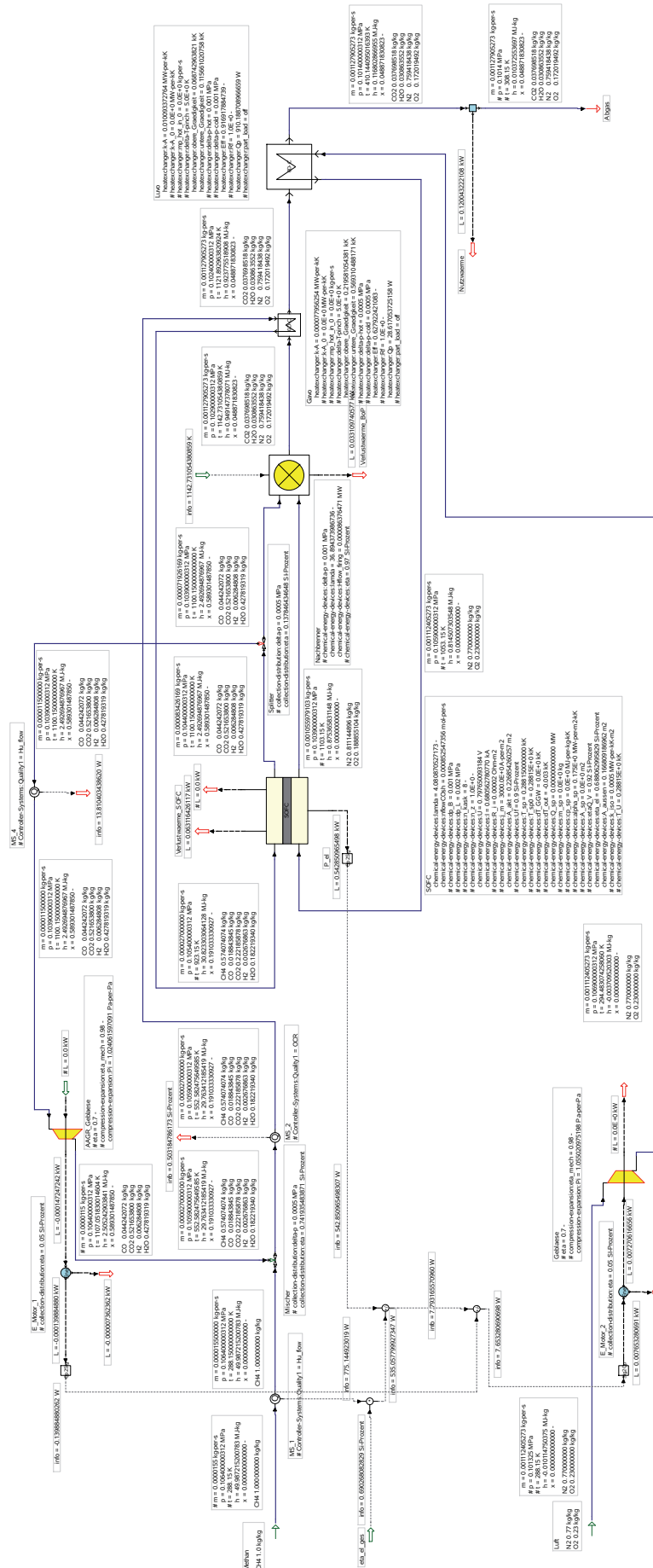


ABBILDUNG 6.94: CH_4 -SOFC-System mit ASC-Stack und gestufter interner Reformierung (engl.: Gradual Internal Reforming (GIR))

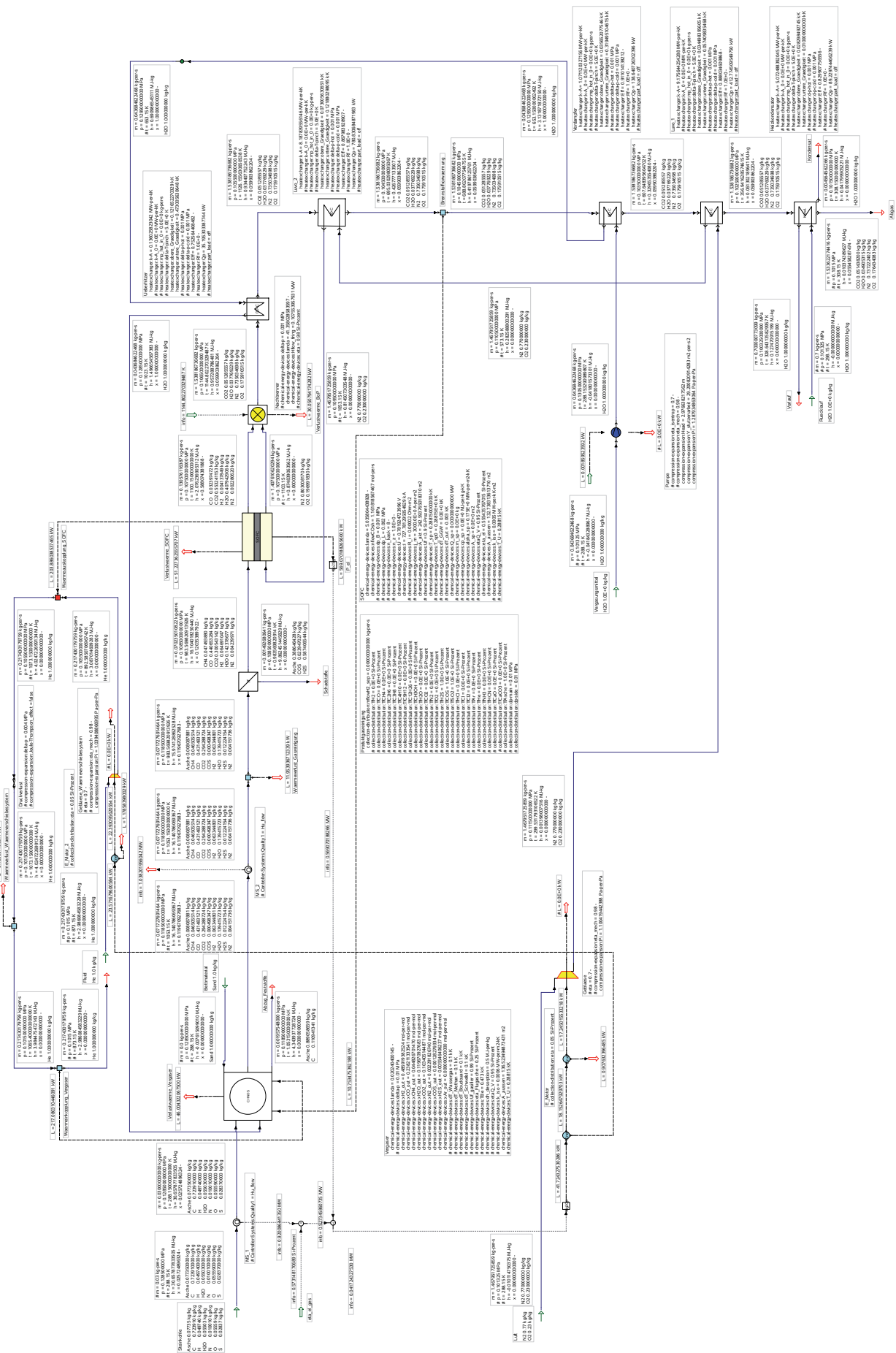
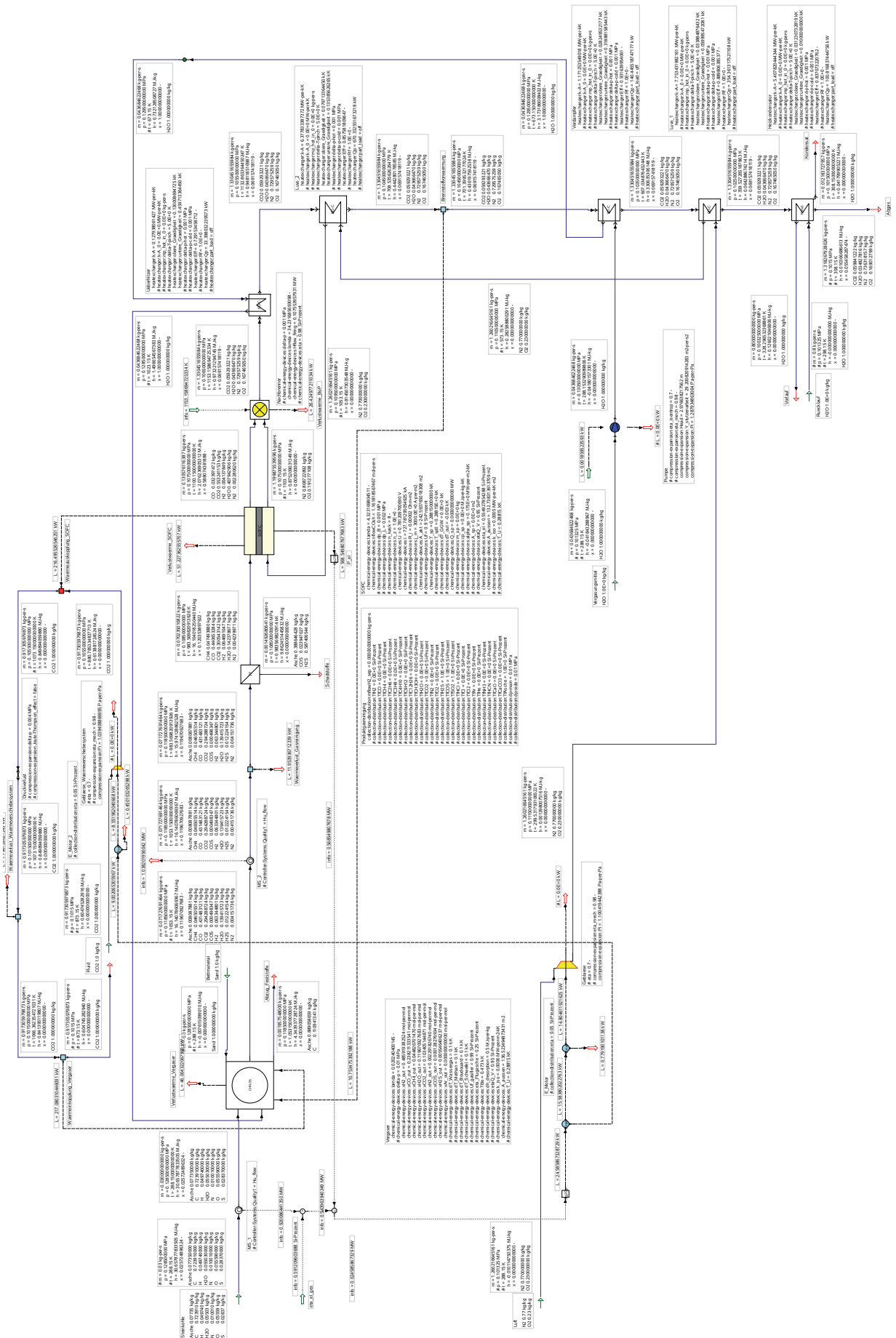


ABBILDUNG 6.95: SOFC-System mit allothermer Steinkohle-Vergasung und He-Wärmeverschiebesystem

ABBILDUNG 6.96: SOFC-System mit allothermer Steinkohle-Vergasung und CO₂-Wärmeverschiebesystem

6.5 Detaillierte Analyse von Erdgas-SOFC-Systemen

Aufbauend auf den Untersuchungen für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Brennstoff sowie verschiedener Systemvarianten zur Wirkungsgraderhöhung und Wärmeintegration erfolgt abschließend eine detaillierte simulative Analyse des entwickelten SOFC-Stack-/Systemkonzepts mit und ohne CO_2 -Abscheidung für den Brennstoff Erdgas. Die vorangegangenen Simulationen haben gezeigt, dass der Einsatz von Methan als Brennstoff für die untersuchte Systemverschaltung das höchste Potential zur Erzielung hoher elektrischer Systemwirkungsgrade mit sich bringt und darüber hinaus am besten für das entwickelte SOFC-Stack-Design mit direkter interner Reformierung (DIR) geeignet ist. In der Natur kommt Methan allerdings nicht in Reinstform vor, sondern als Hauptbestandteil von Erdgas, weswegen dieser Brennstoff für die folgenden Untersuchungen verwendet wird. Ziel der anschließend vorgestellten Simulationen ist neben der Überprüfung der theoretischen Machbarkeit und der detaillierten Analyse des entwickelten SOFC-Stack-/Systemkonzepts mit und ohne CO_2 -Abscheidung, die Auslegung der Systeme und deren Komponenten. Hierfür werden ergänzend zu den bereits durchgeführten Simulationen bei der Modellierung folgende Aspekte berücksichtigt:

- Erdgaszusammensetzung nach [Cer04] (siehe Kapitel 2.2)
- Berücksichtigung der Geometrie des entwickelten DIR-ASC-SOFC-Designs (siehe Kapitel 4.2.1.3)
- Verwendung eines detaillierten, auf Überspannungen basierenden elektrochemischen Modells der SOFC (siehe Kapitel 2.1.2 und 5.2)
- Berücksichtigung der Geometrie des Plattenluftvorwärmers (siehe Kapitel 4.2.2.1 und 5.6)
- Berücksichtigung der Geometrie des Membranreaktors (siehe Kapitel 4.2.2.2 und 5.6)
- Berücksichtigung der Geometrie der Isolierung bzw. Hotbox (siehe Kapitel 5.3.3)
- Detaillierte Abbildung der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Systemverschaltung

Die Berücksichtigung der Geometrie bei der Modellierung ermöglicht die Auslegung der Systemkomponenten. Wie bereits in Abbildung 6.3 verdeutlicht, kann bei der stationären Auslegungs- bzw. Vollastrechnung für gegebene Rand- bzw. Betriebsbedingungen, wie Temperaturen und Massenströme die Geometrie der Systemkomponenten berechnet werden. Die für die folgenden Systemsimulationen verwendete Komponentenauslegung stellt das Ergebnis eines mit ENBIPRO durchgeführten, iterativen Auslegungsprozesses dar. Die Vorgehensweise ist u.a. beispielhaft für den Luftvorwärmer in Kapitel 6.2.5 dargelegt wurden. Grundlage für die Auslegung der bei dem in Kapitel 4.2.2 dargestellten Systemdesigns planar übereinander angeordneten Systemkomponenten ist die Grundfläche bzw. deren Außenabmessungen des in Kapitel 4.2.1.3 gezeigten DIR-ASC-SOFC-Stacks-Designs. Durch die Auslegungsrechnung kann dann zum Beispiel die Anzahl der für die Wärme- bzw. Stoffübertragung notwendigen Wärmeübertragerplatten bzw. Membranschichten bestimmt werden. Die sich dadurch ergebende Höhe des planaren Systemaufbaus dient anschließend als Basis für die Auslegung der Hotbox. Unter Verwendung der ausgelegten Systemkomponenten erfolgt schließlich, wie in Abbildung 6.3 gezeigt, die stationäre Teillastrechnung, bei der das Design und die Geometrie der Komponenten sowie die Prozessstruktur gegeben sind und die Systemeigenschaften für verschiedene Betriebszustände ermittelt werden können. Als Grundlage für die Simulation der Systemverschaltungen dienen die bereits in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführten Eingabewerte und Randbedingungen: System/BoP (Tabelle 6.3), SOFC (Tabellen 6.4 und 6.2.4.1), Luftvorwärmer (Abbildung 6.59), Membran-Reaktor (Tabelle 6.2.3). Um die Vergleichbarkeit zu den bereits simulierten Systemvarianten zu gewährleisten sowie für den besseren optionalen Vergleich zwischen DIR- und IIR-Stack-Design erfolgt die Berechnung der Erdgas-Reformierung im chemischen Gleichgewicht bei $T_R = 1073,15\text{K}$. Dies entspricht der angenommenen Anodeneintrittstemperatur und berücksichtigt damit die Tatsache, dass bereits im Eintrittsbereich der Anode ein Großteil des Methans umgesetzt wird. Der in ENBIPRO berechnete, zwischen den Komponenten SOFC und Reformier aufgrund der endothermen Reformierung ausgetauschte Wärmestrom berücksichtigt demnach nur die für die Gleichgewichtsumsetzung benötigte Reaktionswärme. Das in der Komponente Reformier nicht umgesetzte Methan wird anschließend in der SOFC vollständig umgesetzt und trägt ebenfalls zu deren Kühlung bei.

Die Simulation erfolgt für drei der in Kapitel 4.2.2 gezeigten, für gasförmige Brennstoffe entwickelte, Systemvarianten, die für eine elektrische Systemleistung von ca. 550W ausgelegt sind. Zur Aufbereitung und Analyse der Simulationsergebnisse, der Überprüfung der Funktionalität und theoretischen Machbarkeit sowie zum Vergleich der Systemvarianten mit und ohne CO_2 -Abscheidung kommen Sankey- und $\dot{Q} - \theta$ -Diagramme zum Einsatz. Sankey-Diagramme dienen der graphischen Darstellung der Massen- und Energieströme zwischen den Komponenten innerhalb der untersuchten Systeme sowie über die Systemgrenzen (eintretende Ströme von oben, austretende nach unten) und eignen sich damit zur Überprüfung der Massen- und Energiebilanzen der Komponenten und des Systems (für die simulierten Systeme siehe [Güt11]). Darüber hinaus können Wärme- und Stoffübergänge innerhalb der Komponenten dargestellt werden. Die Ströme werden durch Pfeile dargestellt, deren Breite sich nach der Größe bzw. dem Betrag des Stroms richtet, wodurch die Verteilung der

Energie- und Massenströme über das System sehr übersichtlich visualisiert wird und beispielsweise Verluste und periphere Verbräuche identifiziert und gezielt minimiert werden können. Die Energieströme teilen sich in elektrische, thermische (konduktiv) sowie in mit den Massenströmen transportierte (konvektiv) thermische ($c_p \cdot T$) und chemische (H_u) Ströme auf. In den folgenden Sankey-Diagrammen sind elektrische Energieströme sowie konduktive Wärmeströme als hellgraue Pfeile dargestellt. Zur Visualisierung und Analyse der Wärmeübertragung zwischen den Medien innerhalb der Systemkomponenten sowie zur Darstellung der Temperaturverläufe der Medien über das System kommen $\dot{Q} - \theta$ -Diagramme zum Einsatz. Dabei werden jeweils die Ein- und Austrittstemperaturen des wärmeaufnehmenden und wärmeabgebenden Mediums über dem im Wärmeübertrager zwischen den Medien ausgetauschten Wärmestrom aufgetragen. Die zwei Geraden, die jeweils durch die Verbindung des Eintrittstemperturpunktes mit dem Ausgangstemperturpunkt eines Mediums entstehen, dürfen sich nicht berühren oder schneiden. Berühren sich die Geraden, müsste die Wärmeübertragungsfläche unendlich groß sein. Die Stelle mit dem kleinsten Abstand zwischen den beiden Geraden wird „Pinch-Point“ genannt. Je kleiner dieser ist, umso größer wird die für die Wärmeübertragung benötigte Fläche. Um ebenfalls den Einfluss von chemischen Reaktionen sowie der Stoffübertragung bzw. -mischung in den Komponenten zu berücksichtigen, werden die Medientemperaturen über den Änderungen der Enthalpieströme ($\Delta \dot{H} = \dot{m} \cdot (c_p \cdot T + H_u)$) zwischen Komponentenein- und Austritt aufgetragen. Die Änderung der Enthalpieströme durch chemische Reaktionen bei gleichzeitiger Wärmezufuhr oder Abfuhr (z.B. bei indirekter interner Reformierung) und damit konstanter Temperatur ist an dem parallelen Verlauf der Pfeile zur x-Achse zu erkennen.

6.5.1 Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

Der Aufbau des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack, Nachverbrennung und ohne CO_2 -Abscheidung (Abbildung 6.102) entspricht dem in Abbildung 4.47 in Kapitel 4.2.2 dargestellten planaren Systemdesign, bestehend aus einem DIR-ASC-SOFC-Stack, einer Nachbrennkammer, einem Plattenluftvorwärmer, einem Hochtemperaturgebläse zur Anodenabgas-Rezirkulation, einem Luftgebläse sowie einer den Systemaufbau umgebenden Hotbox aus mikroporösen Hoch- und Niedertemperaturisolationsschichten mit dazwischenliegender Luftumspülung. Durch den geschichteten Aufbau der Hotbox (Innenabmessungen $l = 300\text{mm}$, $b = 180\text{mm}$, $h = 90\text{mm}$) mit einer innenliegenden Hochtemperaturisolationsschicht von $s_{iso} = 45\text{mm}$ und einer Niedertemperaturisolationsschicht von $s_{iso} = 5\text{mm}$ kann neben einem minimalen Verlustwärmestrom an die Umgebung von ca. 33W und daraus resultierenden hohen Abgastemperaturen eine Vorwärmung der Frischluft realisiert werden. Die integrierte Gehäuseumspülung führt zu einer Reduzierung der Isolationsschichtdicke und der Wärmeübertragungsfläche im Luftvorwärmer. Das mit leichtem Überdruck in das System eintretende Erdgas wird beim Durchströmen der Hotbox und des Manifolds ebenfalls vorgewärmt und anschließend mittels eines Hochtemperaturgebläses mit rezirkuliertem Anodenabgas vermischt. Um vor dem Eintritt in den SOFC-Stack ein OCR-Verhältnis von ca. 2 zu erzielen, muss etwas mehr als die Hälfte (ca. 53%) des Anodenabgases rezirkuliert werden. Die anschließende direkte endotherme Reformierung des Methans und der im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe auf der Anode der SOFC hat bei einer angenommenen mittleren Reformierungstemperatur von 1073,15K einen Wärmebedarf von ca. 236W (ohne Gasvorwärmung). Wie in den vorangegangenen Simulationen wird die DIR-SOFC in ENBIPRO und somit auch in den Sankey- und $\dot{H} - \theta$ -Diagrammen durch die Komponente Reformer und SOFC abgebildet, um den Wärmebedarf der Reformierung ermitteln zu können und einen Vergleich zu den bereits untersuchten Systemen mit anderen Brennstoffen und Verschaltungsvarianten zu ermöglichen. Der planare DIR-ASC-SOFC-Stack ist in Strömungsrichtung der Gase in 8 Segmente kaskadiert und setzt 90% des eintretenden Brennstoffs elektrochemisch um. Für die 10 Zellen mit einer aktiven Gesamtfläche von ca. $0,25\text{m}^2$ ergibt sich mit dem für die Erzielung der elektrischen Stapelleistung von ca. 550W notwendigen Brennstoffmassenstrom bei einem ASR von ca. $0,18\text{A/cm}^2$ eine mittlere Stromdichte von ca. 3000A/m^2 , aufgeteilt in $j_{\text{H}_2} \approx 2500\text{A/m}^2$ und $j_{\text{CO}} \approx 500\text{A/m}^2$. Das geringe ASR hat einen hohen elektrischen SOFC-Wirkungsgrad von 52,4% zur Folge und ermöglicht in Kombination mit der internen Reformierung bei einer niedrigen Erhöhung der Kühllufttemperatur über den Stapel von ca. 50K einen vergleichsweise geringen Luftüberschuss von ca. 4. Die Förderung der Luft durch das atmosphärisch betriebene System erfolgt mit einem außerhalb der Hotbox angeordnetem Gebläse. Die nicht umgesetzten Brenngase mit einer Konzentration im Anodenabgas von $x_{\text{H}_2} \approx 4\%$ und $x_{\text{CO}} \approx 2\%$ werden mit dem Kathodenabgas in der nachgeschalteten Brennkammer verbrannt, wodurch bei einer Feuerungsleistung von 50,6W eine Temperaturerhöhung von ca. 35K erzielt wird. Mit dem heißen, nachverbrannten Abgas erfolgt anschließend in dem im Gegenstrom betriebenen metallischen Plattenwärmeübertrager die Aufheizung der bereits durch Gehäuseumspülung vorgewärmten Frischluft auf die SOFC-Eintrittstemperatur von 1051,5K. Über die Wärmeübertragungsfläche von $0,22\text{m}^2$, aufgeteilt auf 5 Ebenen, wird dabei ein Wärmestrom von ca. 930W übertragen. Um die SOFC auf einem hohen und gleichmäßigen Betriebstemperaturniveau zu halten, muss somit, wie in Abbildung 6.100 verdeutlicht, über den Luftvorwärmer ein Großteil der Abwärme in den Kreislauf

reintegriert werden. In Abbildung 6.97 ist allerdings zu erkennen, dass nur ein sehr geringer Anteil der zugeführten chemischen Energie als Abwärme von den Abgasen aufgenommen und abgeführt wird. Bei dieser Darstellung muss beachtet werden, dass der SOFC neben der chemischen noch ein erheblicher Anteil thermischer Energie in Form der vorgewärmten Gase zugeführt wird, welche prinzipiell auch als Wärmequelle für die endotherme Reformierung zur Verfügung steht. Die Vorwärmung der Gase ist allerdings aufgrund einer für die Wärmeübertragung im Luftvorwärmer notwendigen Temperaturdifferenz zwischen Frisch- und Abgasen nur möglich, wenn die Gase in der SOFC einen ausreichenden Teil der durch die elektrochemische Umsetzung entstehenden Abwärme aufnehmen und den Stapel mit einer erhöhten Temperatur verlassen. Kommt es hingegen zu einer Abkühlung bzw. nicht ausreichenden Temperaturzunahme im Stapel, können auch die Frischgase nicht mehr ausreichend vorgewärmt werden und das System stabilisiert sich ggf. bei einer niedrigeren Betriebstemperatur. Fällt diese allerdings unter einen Material-abhängigen Grenzwert der SOFC-Arbeitstemperatur, kommt die elektrochemische Umsetzung und damit die Abwärmegenerierung innerhalb der SOFC zum Erliegen-ein thermisch autarker, sich selbsterhaltender Betrieb ist dann nicht mehr möglich. Diesem Effekt kann wie in diesem Fall durch entsprechende Hochtemperatur-Isolationsmaterialien, einer Zwiebel-förmig aufgebauten Gehäuseumströmung, einem hocheffizienten Luftvorwärmer mit geringen Temperaturdifferenzen oder im Labor durch einen adiabaten Betrieb (vergleiche Abbildung 6.46) des Systems/des Stapels im Ofen bzw. den Einsatz höherer Leistungsklassen mit einem besseren Volumen/Oberflächenverhältnis und damit spezifisch geringere Verluste entgegengewirkt werden. Für das untersuchte SOFC-System (Abbildungen 6.102) wird, wie in Abbildung 6.97 dargestellt, noch ausreichend Abwärme durch die Abgase aufgenommen, um das System thermisch stabil betreiben zu können.

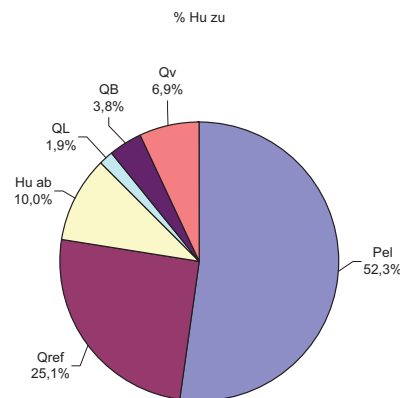


ABBILDUNG 6.97: Aufteilung der zugeführten chemischen Leistung der Erdgas-betriebenen DIR-ASC-SOFC

Die Kombination aus geringem peripheren Verbrauch für die Förderung der Gase durch das System von ca. 9W, geringen Wechselrichter- und Stromabführungsverlusten von ca. 11W, dem mittels DIR-SOFC umgesetzten Prinzip der chemischen Wärmepumpe zusammen mit Anodenabgasrezirkulation (AAGR) und kaskadiertem SOFC-Zell-Design führt zu einem elektrischen System-Wirkungsgrad von 67,9%. Wird zusätzlich noch die in den Abgasen enthaltene thermische Energie beispielsweise für Heizzwecke eingesetzt, kann der thermische System-Wirkungsgrad mit der nutzbaren thermischen Leistung von ca. 190W auf 91,3% gesteigert werden.

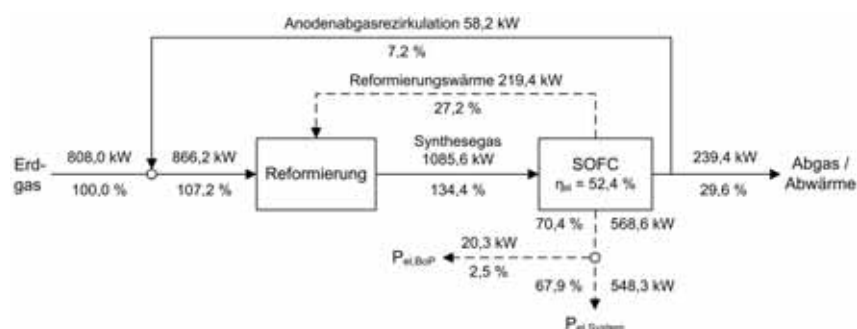


ABBILDUNG 6.98: Chemische Wärmepumpe Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

Für eine abschließende Einordnung der Ergebnisse ist in Abbildung 6.98 für das Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung (Abbildung 6.102) das Prinzip der chemischen Wärmepumpe, analog zu den eingangs in Kapitel 2 gezeigten Abschätzungen, visualisiert. Die dargestellten Leistungen und Wirkungsgrade sind auf den unteren Heizwert der Brenngase bezogen, wobei der Energiegehalt des in das System eintretenden Brenngases mit 100% angegeben wird. Im Vergleich zu der in Abbildung 2.12 dargestellten Abschätzung für den Brennstoff Methan, liegt der elektrische System-Wirkungsgrad des detailliert simulierten Erdgas-Systems deutlich darüber. Wie bereits in Kapitel 6.3 erwähnt, lässt sich die Erhöhung vor allem durch den Einsatz von Erdgas statt Methan, die Reformierungsmittelbereitstellung in Form von rezirkuliertem Anodenabgas, sowie einem elektrischen SOFC-Wirkungsgrad von über 50% erklären. Die Aufteilung der Massen- und Energieströme innerhalb des Systems sowie die Ströme über die Systemgrenzen ist in den Sankey-Diagrammen 6.99 und 6.100 visualisiert. Die innerhalb der Komponenten ausgetauschten bzw. in (elektro-) chemischen Reaktionen umgesetzten Leistungen und die damit verbunden Temperaturänderungen sind in Abbildung 6.101 dargestellt.

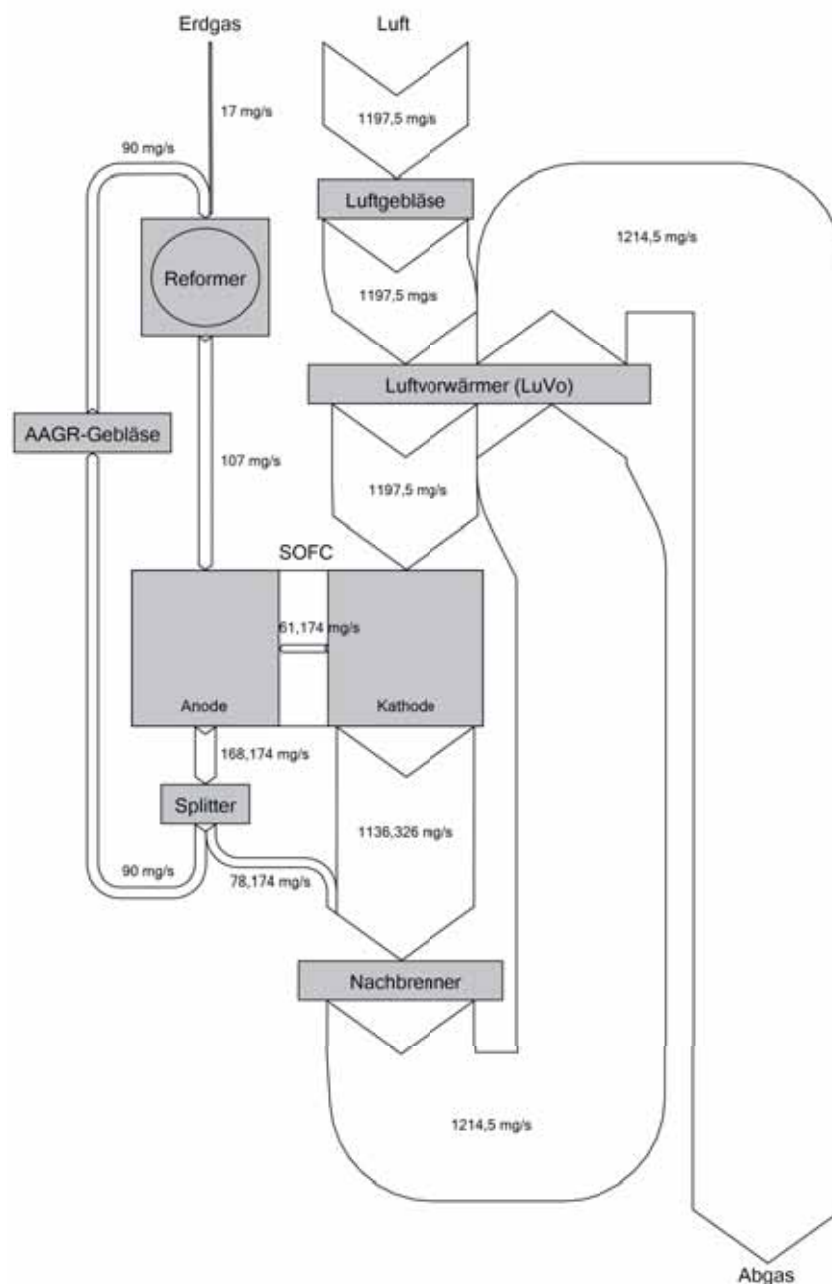


ABBILDUNG 6.99: Sankeydiagramm (Massenströme) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

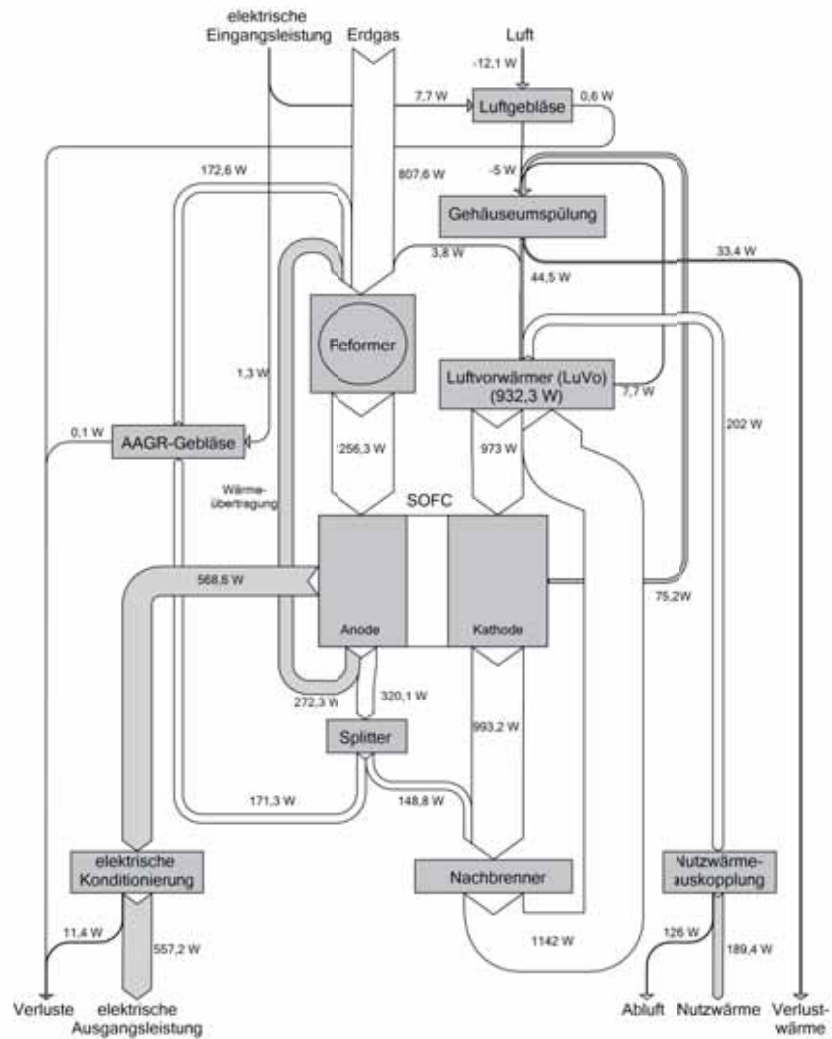


ABBILDUNG 6.100: Sankeydiagramm (Energieströme) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

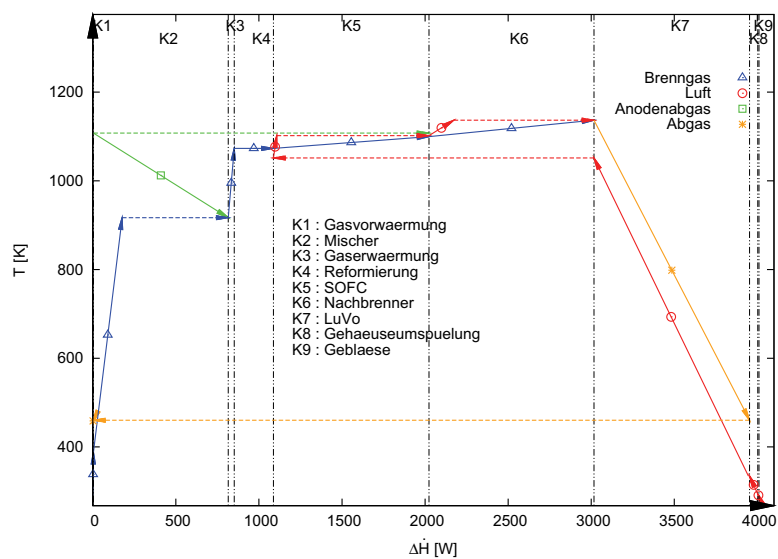


ABBILDUNG 6.101: ΔH -T-Diagramm des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

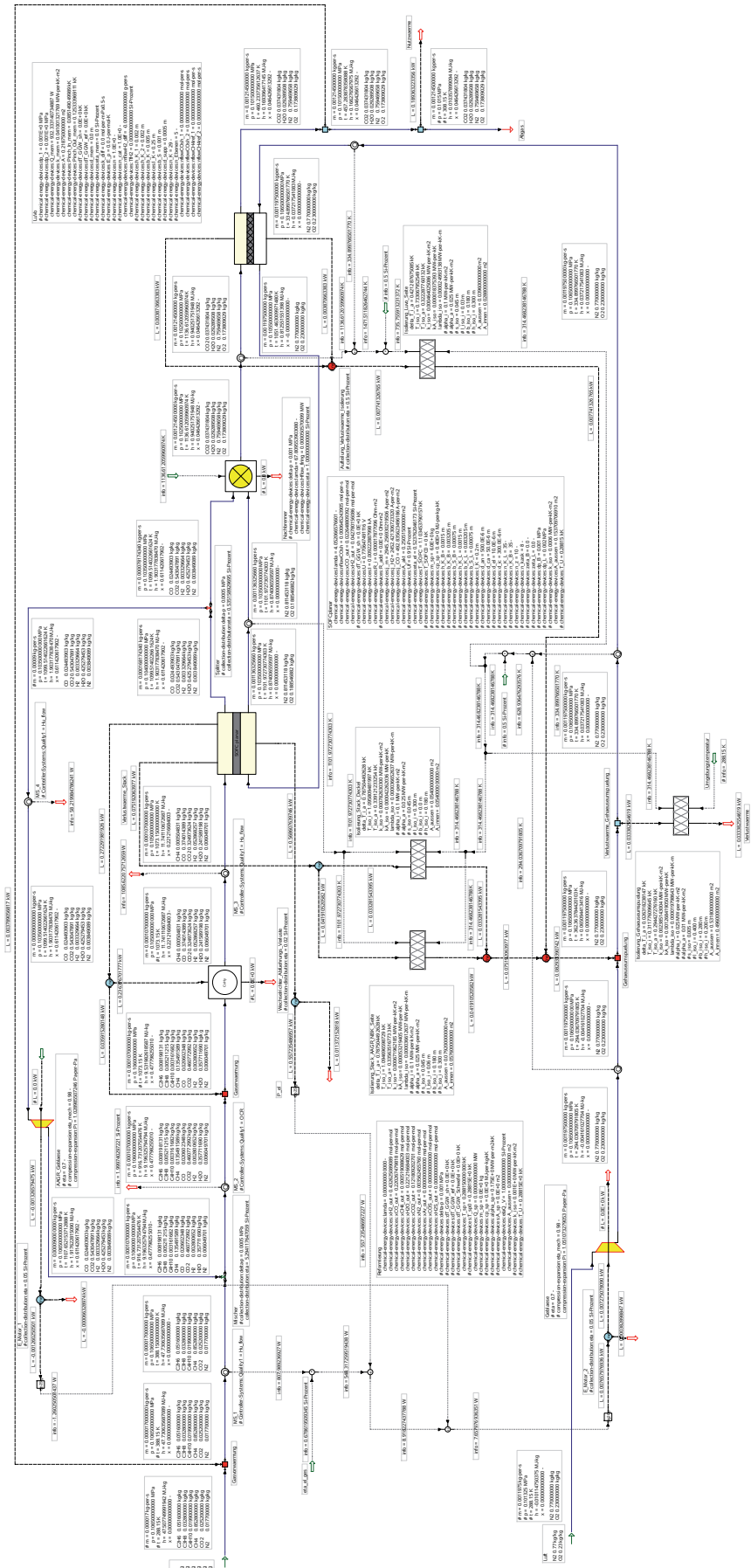


ABBILDUNG 6.102: Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung

6.5.2 Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels hohem Umsatzgrad

Der Aufbau des Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, sehr hohem Umsatzgrad und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung (Abbildung 6.103) entspricht dem in Abbildung 4.49 in Kapitel 4.2.2 dargestellten planaren Systemdesign, bestehend aus einem DIR-ASC-SOFC-Stack, einem Plattenluftvorwärmer, einem luftgekühlten Anodenabgaskondensator, einem Niedertemperatur-CO-Shift-Reaktor, einem Hochtemperatur-Gebläse zur Anodenabgas-Rezirkulation, einem Luftgebläse sowie einer den Systemaufbau umgebenden Hotbox. Auf eine Gehäuseumspülung wird in diesem Fall verzichtet, weil die kalte Frischluft zur Kühlung des Anodenabgaskondensators zum Einsatz kommt. Die Hotbox (Innenabmessungen $l = 300\text{mm}$, $b = 180\text{mm}$, $h = 110\text{mm}$) besteht demnach nur aus einer mikroporösen Hochtemperaturisolationsschicht mit $s_{\text{iso}} = 55\text{mm}$ über die ein Verlustwärmestrom von ca. 81W an die Umgebung abgegeben wird. Das mit leichtem Überdruck in das System eintretende Erdgas wird beim Durchströmen der Hotbox und des Manifolds vorgewärmt und anschließend mit mittels eines Hochtemperaturgebläses rezirkuliertem Anodenabgas vermischt. Um vor dem Eintritt in den SOFC-Stack ein OCR-Verhältnis von ca. 2 zu erzielen muss etwas mehr als die Hälfte (ca. 52%) des Anodenabgases rezirkuliert werden. Die anschließende direkte endotherme Reformierung des Methans und der im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe auf der Anode der SOFC hat bei einer angenommenen mittleren Reformierungstemperatur von 1073,15K einen Wärmebedarf von ca. 233W (ohne Gasvorwärmung). Der planare DIR-ASC-SOFC-Stack ist in Strömungsrichtung der Gase in 8 Segmente kaskadiert und setzt 95% des eintretenden Brennstoffs elektrochemisch um. Dieser hohe Umsatzgrad, welcher zu einer erhöhten Degradation in der letzten SOFC-Stufe führen kann, ist notwendig, um den Anteil an Brenngasen im abgeschiedenen CO_2 -Massenstrom zu minimieren. Aufgrund des damit verbunden hohen Spannungsabfalls in der letzten SOFC-Stufe werden die SOFC-Stufen 1-7 sowie die 8. SOFC-Stufe je mit einer ENBIPRO-SOFC-Komponente abgebildet. Für die 10 Zellebenen mit einer aktiven Gesamtfläche von ca. $0,25\text{m}^2$ ergibt sich mit dem für die Erzielung der elektrischen Stapelleistung von ca. 550W notwendigen Brennstoffmassenstrom bei einem ASR in den ersten 7 Zellen von ca. $0,19\Omega\text{cm}^2$ und $0,2\Omega\text{cm}^2$ in der letzten Stufe eine mittlere Stromdichte von $3000\text{A}/\text{m}^2$, aufgeteilt in $j_{\text{H}_2} \approx 2600\text{A}/\text{m}^2$ und $j_{\text{CO}} \approx 400\text{A}/\text{m}^2$. Das geringe ASR hat einen hohen elektrische SOFC-Wirkungsgrad von 57,23% zur Folge und ermöglicht in Kombination mit der internen Reformierung bei einer Erhöhung der Kühllufttemperatur über den Stapel von ca. 70K einen vergleichsweise geringen Luftüberschuss von ca. 4. Die Förderung der Luft durch das atmosphärisch betriebene System erfolgt mit einem außerhalb der Hotbox angeordnetem Gebläse. Mit der heißen Abluft erfolgt anschließend in dem im Gegenstrom betriebenen metallischen Plattenwärmeübertrager die Aufheizung der bereits durch die Kühlung des Anodenabgaskondensators vorgewärmten Frischluft auf die SOFC-Eintrittstemperatur von ca. 1050K. Über die Wärmeübertragungsfläche von $0,357\text{m}^2$, aufgeteilt auf 8 Ebenen, wird dabei eine Wärmestrom von ca. 625W übertragen. Die im Vergleich zum vorher untersuchten System ohne CO_2 -Abscheidung deutlich größer Wärmeübertragungsfläche bei geringerem zu übertragenen Wärmestrom resultiert aus der aufgrund der nicht vorhandenen Abgasnachverbrennung geringeren Temperaturdifferenz und dem nur mit der Abluft zu Verfügung stehendem geringerem Wärmekapazitätsstrom. Das Anodenabgas mit einer geringen Brenngas-Konzentration von $x_{\text{H}_2} \approx 1,4\%$ und $x_{\text{CO}} \approx 2\%$ wird zur Vermeidung von CO-Emissionen durch einen Niedertemperatur-CO-Shift-Reaktor geleitet, in dem das verbleibende CO zu H_2 und CO_2 umgesetzt wird. Im frischluftgekühlten Anodenabgas-Kondensator erfolgt bei einer Kondensationstemperatur von 305,15K schließlich die Trennung von Wasserdampf und CO_2 . Der CO_2 -Massenstrom enthält allerdings noch einen Restgasanteil bestehend aus H_2O , H_2 und N_2 . Durch eine weitere wassergekühlte Kondensatorstufe kann der CO_2 -Massenanteil auf nahezu 98% gesteigert werden. Für die anschließende CO_2 -Verdichtung auf 110bar (Verdichtungssystem siehe Abbildung 6.90), beispielsweise zum Abtransport mittels Pipeline, ist eine Verdichtungsleistung von 19W aufzubringen. Das entspricht einer Energiemenge von $\approx 0,12\text{kWh}$ pro kg_{CO_2} [Rad05]. Die Kombination aus geringem peripheren Verbrauch für die Förderung der Gase durch das System von ca. 7,5W, dem mittels DIR-SOFC umgesetzten Prinzip der chemischen Wärmepumpe zusammen mit Anodenabgasrezirkulation und kaskadiertem SOFC-Zell-Design mit sehr hohem Brenngasnutzungsgrad führt trotz CO_2 -Abscheidung zu einem sehr hohen elektrischen System-Wirkungsgrad von 71,7%. Die Berücksichtigung der CO_2 -Verdichtung führt zu einem geringfügig reduzierten elektrischen System-Wirkungsgrad von 69,3%. Wird zusätzlich noch die in der Abluft enthaltene thermische Energie beispielsweise für Heizzwecke eingesetzt, kann der thermische System-Wirkungsgrad mit der nutzbaren thermischen Leistung von ca. 175W auf 93,7% gesteigert werden. Theoretisch ließe sich dieser Wert noch durch die Nutzung des thermischen Energiegehalts des Kondensates und der zusätzlichen Kühlung steigern. Die Aufteilung der Massen- und Energieströme innerhalb des Systems sowie die Ströme über die Systemgrenzen ist in den Sankey-Diagrammen 6.104 und 6.105 visualisiert.

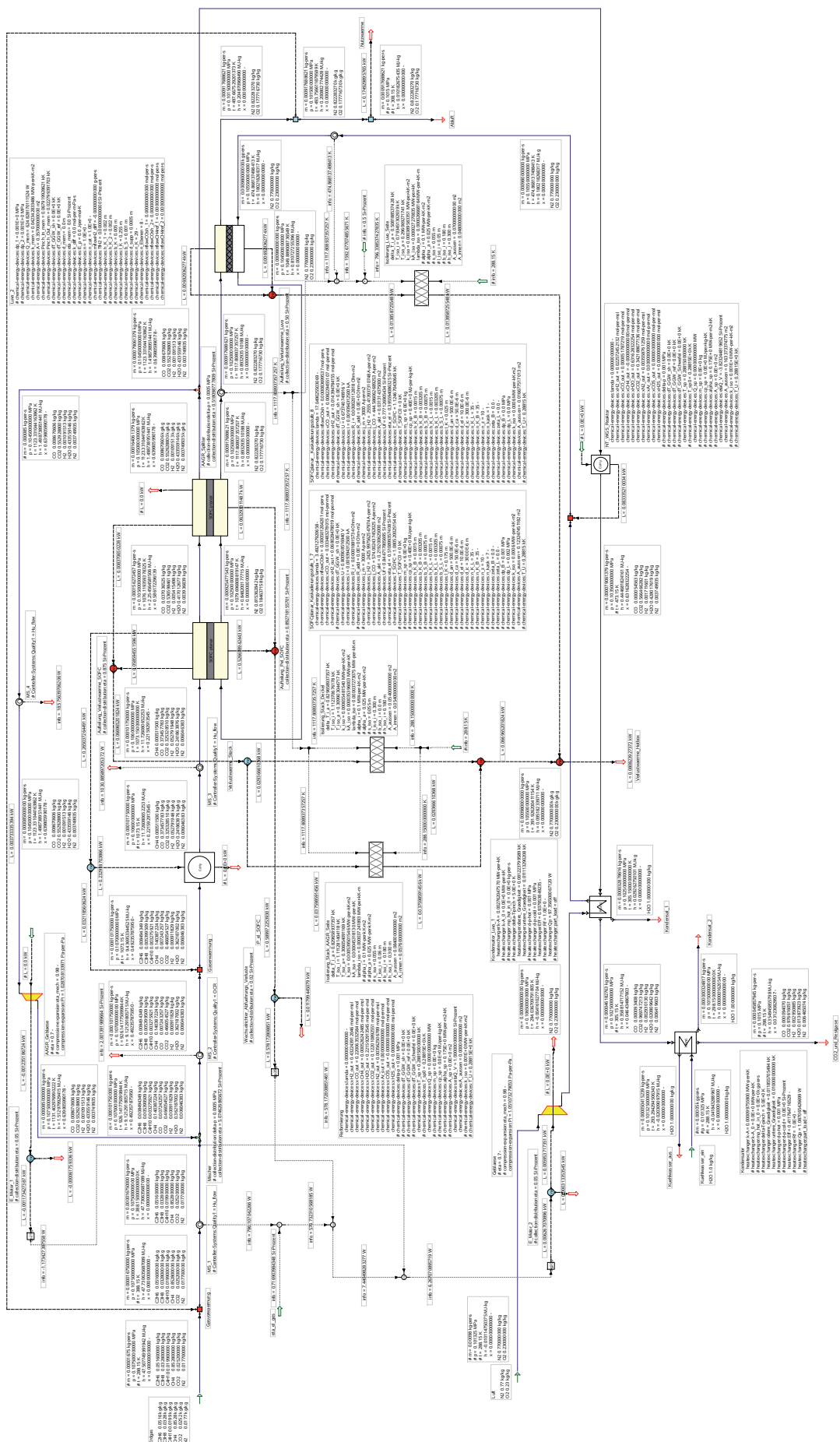


ABBILDUNG 6.103: Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack, sehr hohem Umsatzgrad und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung

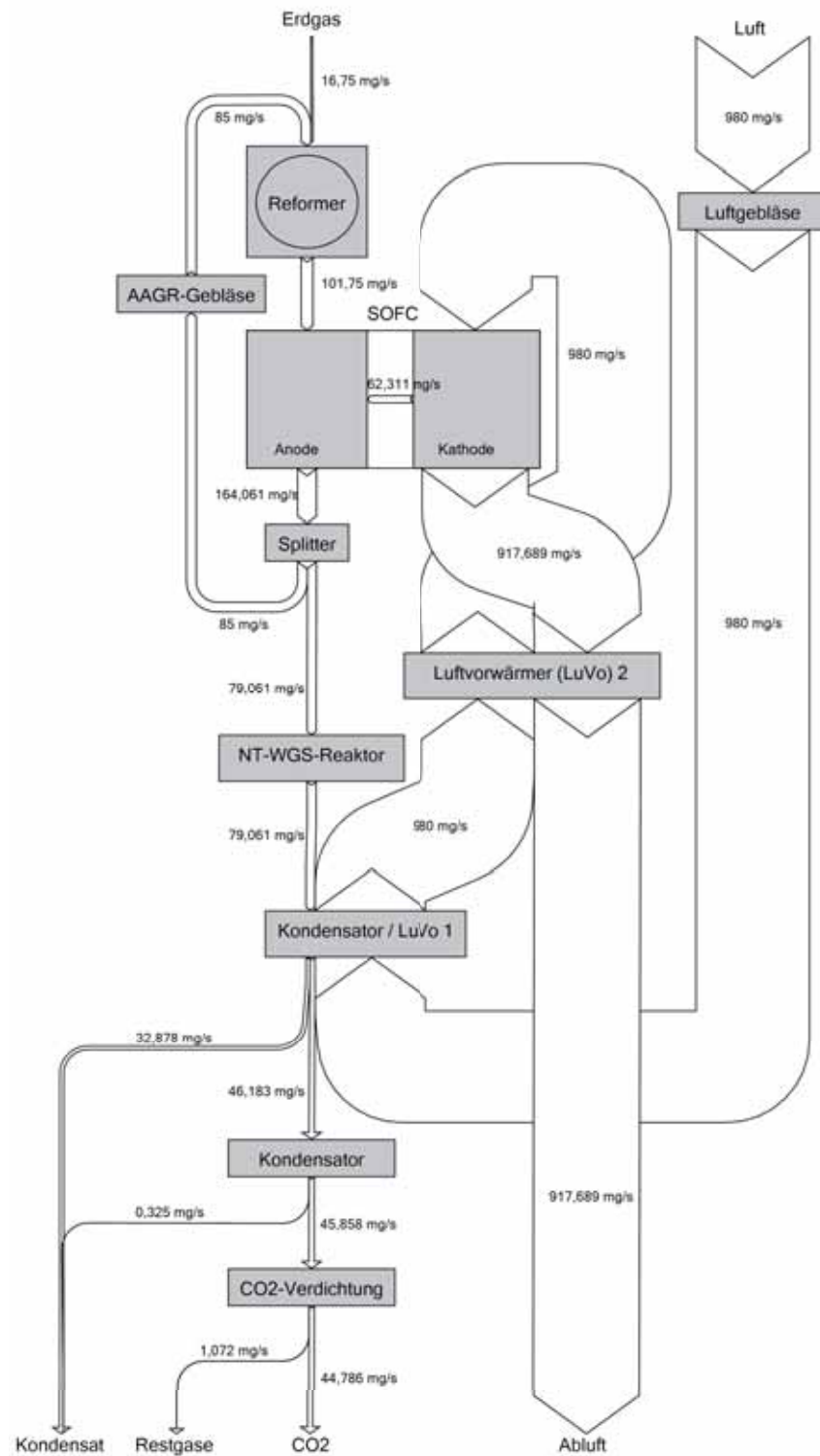


ABBILDUNG 6.104: Sankeydiagramm (Massenströme) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack, sehr hohem Umsatzgrad und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung

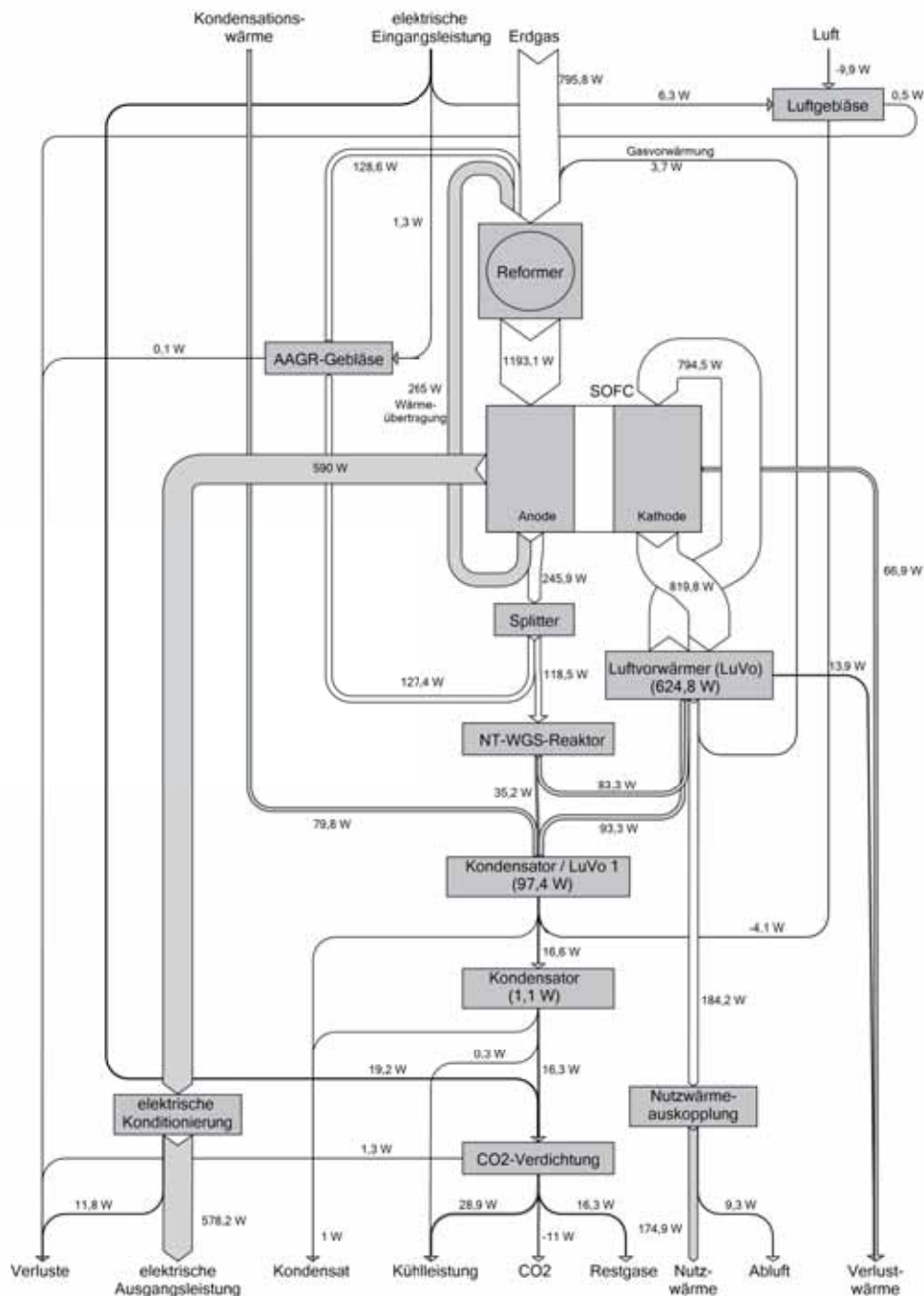


ABBILDUNG 6.105: Sankeydiagramm (Energiediagramm) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack, sehr hohem Umsatzgrad und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung

6.5.3 Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

Der Aufbau des Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung mittels Membranreaktor (Abbildung 6.106) entspricht dem in Abbildung 4.50 in Kapitel 4.2.2 dargestellten planaren Systemdesign, bestehend aus einem DIR-ASC-SOFC-Stack, zwei Plattenluftvorwärmer, einem Membranreaktor, einem luftgekühlten Anodenabgaskondensator, einem Hochtemperatur-Anodenabgas-Rezirkulationsgebläse, je einem Luftgebläse und -verdichter, je einem Brenngasgebläse und -verdichter, zwei Expandern sowie einen den Systemaufbau umgebenden Druckbehälter isoliert mit je einer mikroporösen Hoch- und Niedertemperaturisolationsschicht mit dazwischenliegender Luftumspülung. Durch den geschichteten Aufbau der Hotbox (Innenabmessungen $l = 300\text{ mm}$, $b = 180\text{ mm}$, $h = 90\text{ mm}$) mit einer innenliegenden Hochtemperaturisolationsschicht

von $s_{iso} = 35\text{mm}$ und einer Niedertemperaturisolationsschicht von $s_{iso} = 20\text{mm}$ kann neben einem geringen Verlustwärmestrom an die Umgebung von ca. 115W und daraus resultierenden hohen Abgastemperaturen eine Vorwärmung der Frischluft realisiert werden. Die integrierte Gehäuseumspülung führt zu einer Reduzierung der Isolationsschichtdicke und der Wärmeübertragungsfläche im Luftvorwärmer. Das in das System eintretende Erdgas wird mittels eines Brenngasgebläses durch den Membranreaktor gefördert, wobei es den durch die Palladium-Membran diffundierenden Wasserstoff sowie die Reaktionswärme der CO-Shift-Reaktion aufnimmt. Ein Verdichter erhöht den Druck des Brenngasgemisches auf den für eine nahezu vollständige Membran-Wasserstoffabscheidung notwendigen Systembetriebsdruck von 4bar und fördert es durch die der Hotbox und das Manifold, wo es zusätzlich erwärmt und anschließend mit mittels eines Hochtemperaturgebläses rezirkuliertem Anodenabgas vermischt wird. Um vor dem Eintritt in den SOFC-Stack ein OCR-Verhältnis von ca. 2 zu erzielen, muss etwas mehr als die Hälfte (ca. 53%) des Anodenabgases rezirkuliert werden. Die anschließende direkte endotherme Reformierung des Methans und der im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe auf der Anode der SOFC hat bei einer angenommenen mittleren Reformierungstemperatur von 1073,15K einen Wärmebedarf von ca. 220W (ohne Gasvorwärmung). Der planare DIR-ASC-SOFC-Stack ist in Strömungsrichtung der Gase in 8 Segmente kaskadiert und setzt 90% des eintretenden Brennstoffs elektrochemisch um. Für die 10 Zellebenen mit einer aktiven Gesamtfläche von ca. $0,25\text{m}^2$ ergibt sich mit dem für die Erzielung der elektrischen Stapelleistung von ca. 600W notwendigen Brennstoffmassenstrom bei einem ASR von ca. $0,16\Omega\text{cm}^2$ eine mittlere Stromdichte von ca. $3000\text{A}/\text{m}^2$, aufgeteilt in $j_{H_2} \approx 2600\text{A}/\text{m}^2$ und $j_{CO} \approx 400\text{A}/\text{m}^2$. Der erhöhte Betriebsdruck und das geringe ASR haben einen hohen elektrischen SOFC-Wirkungsgrad von 55,1% zur Folge und ermöglichen in Kombination mit der internen Reformierung bei einer Erhöhung der Kühllufttemperatur über den Stapel von ca. 80K einen geringen Luftüberschuss von ca. 3,3. Die kalte Frischluft wird zunächst mittels eines Luftgebläses als Kühlmedium durch den Anodenabgaskondensator gefördert, anschließend auf 4bar Systembetriebsdruck verdichtet und mittels Gehäuseumspülung sowie zwei im Gegenstrom betriebenen Plattenwärmeübertragern durch Anoden- und Kathodenabgas auf die SOFC-Eintrittstemperatur von ca. 1023K aufgeheizt. Im Kathodenabgas-Luftvorwärmer wird über die Wärmeübertragungsfläche von $0,21\text{m}^2$, aufgeteilt auf 5 Ebenen, ein Wärmestrom von ca. 485W übertragen. Das Kathodenabgas verlässt das System über einen Expander und kann anschließend noch zur Nutzwärmeauskoppelung genutzt werden. Das Anodenabgas mit einer Brenngas-Konzentration von $x_{H_2} \approx 4,3\%$ und $x_{CO} \approx 2,1\%$ strömt, nachdem es mittels Frischluft auf ca. 710K abgekühlt wurde in den Membranreaktor, in dem es an einer katalytischen aktiven Schüttung zur Umwandlung des CO in CO₂ und H₂ kommt, welcher simultan durch die Palladium-Membran auf die Erdgas-gespülte Retentatseite diffundiert. Nach der Entspannung des CO₂/H₂O-Gemisches erfolgt im frischluftgeköhlten Anodenabgas-Kondensator bei einer Kondensationstemperatur von 353,15K schließlich die Trennung von Wasserdampf und CO₂. Durch eine weitere wassergekühlte Kondensatorstufe kann der CO₂-Massenanteil auf nahezu 98% gesteigert werden. Für die anschließende CO₂-Verdichtung auf 110bar (Verdichtungssystem siehe Abbildung 6.90) ist eine Verdichtungsleistung von ca. 19W aufzubringen. Der vergleichsweise hohe periphere Verbrauch von ca. 77W für die Verdichtung der Gase auf Systembetriebsdruck, welcher aufgrund der geringen Turbineneintrittstemperaturen nicht durch die Expansion der Abgase kompensierbar ist, führt trotz des mittels DIR-SOFC umgesetzten Prinzip der chemischen Wärmepumpe, der Anodenabgasrezirkulation und des kaskadierten SOFC-Zell-Design mit hohem Brenngasnutzungsgrad zu einem reduzierten elektrischen System-Wirkungsgrad von 65,2%. Die Berücksichtigung der CO₂-Verdichtung führt zu einem geringfügig reduzierten elektrischen System-Wirkungsgrad von 62,8%. Wird zusätzlich noch die in der Abluft enthaltene thermische Energie beispielsweise für Heizzwecke eingesetzt, kann der thermische System-Wirkungsgrad mit der nutzbaren thermischen Leistung von ca. 142W auf 83,3% gesteigert werden. Theoretisch ließe sich dieser Wert noch durch die Nutzung des thermischen Energiegehalts des Kondensates und der zusätzlichen Kühlung steigern. Die Aufteilung der Massen- und Energieströme innerhalb des Systems sowie die Ströme über die Systemgrenzen ist in den Sankey-Diagrammen 6.107 und 6.108 visualisiert. Die innerhalb der Komponenten ausgetauschten bzw. in (elektro-) chemischen Reaktionen umgesetzten Leistungen und die damit verbundenen Temperaturänderungen sind in Abbildung 6.109 aufgetragen (zur besseren Lesbarkeit sind linker und rechter Rand des Diagramms in den Abbildungen 6.110 und 6.111 vergrößert dargestellt).

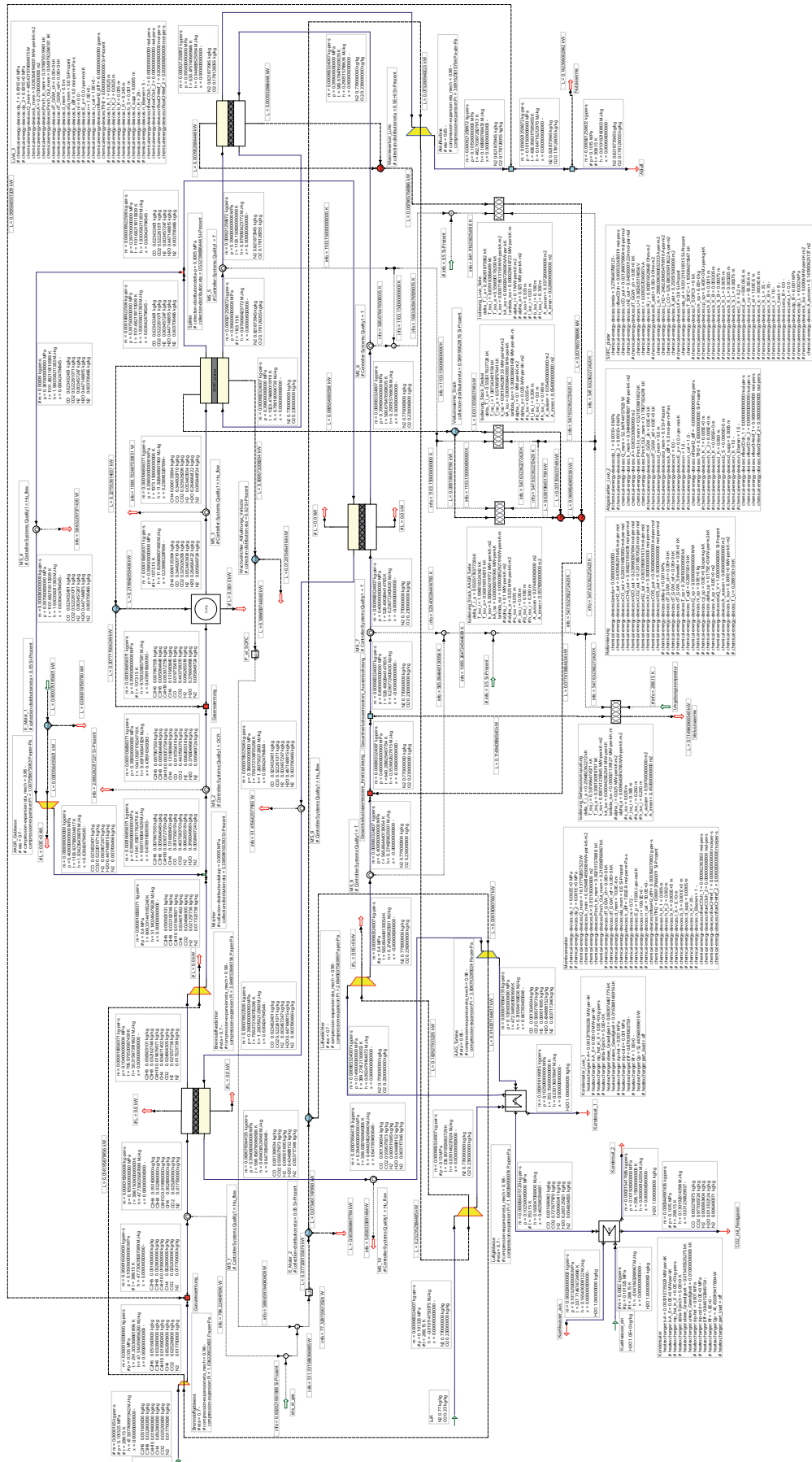


ABBILDUNG 6.106: Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

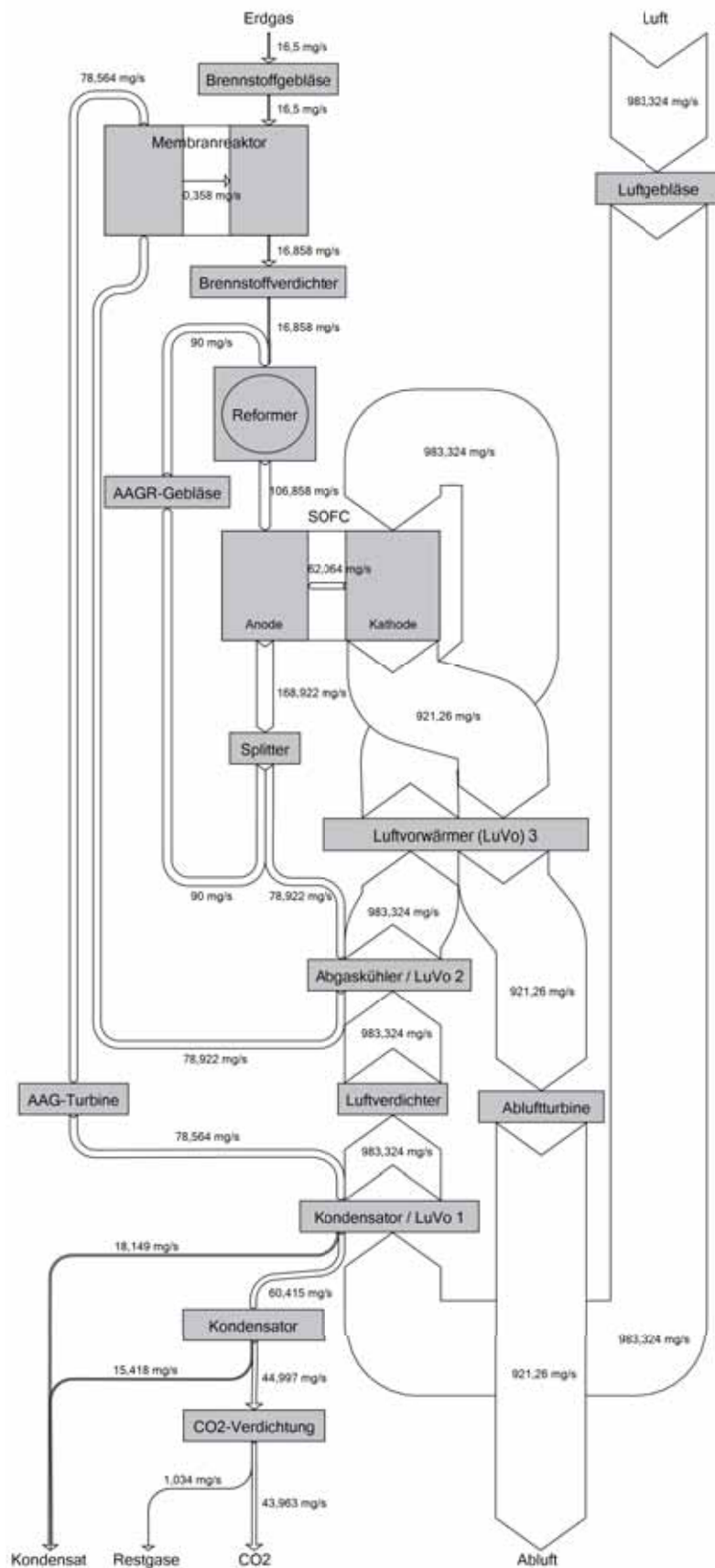


ABBILDUNG 6.107: Sankeydiagramm (Massenströme) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

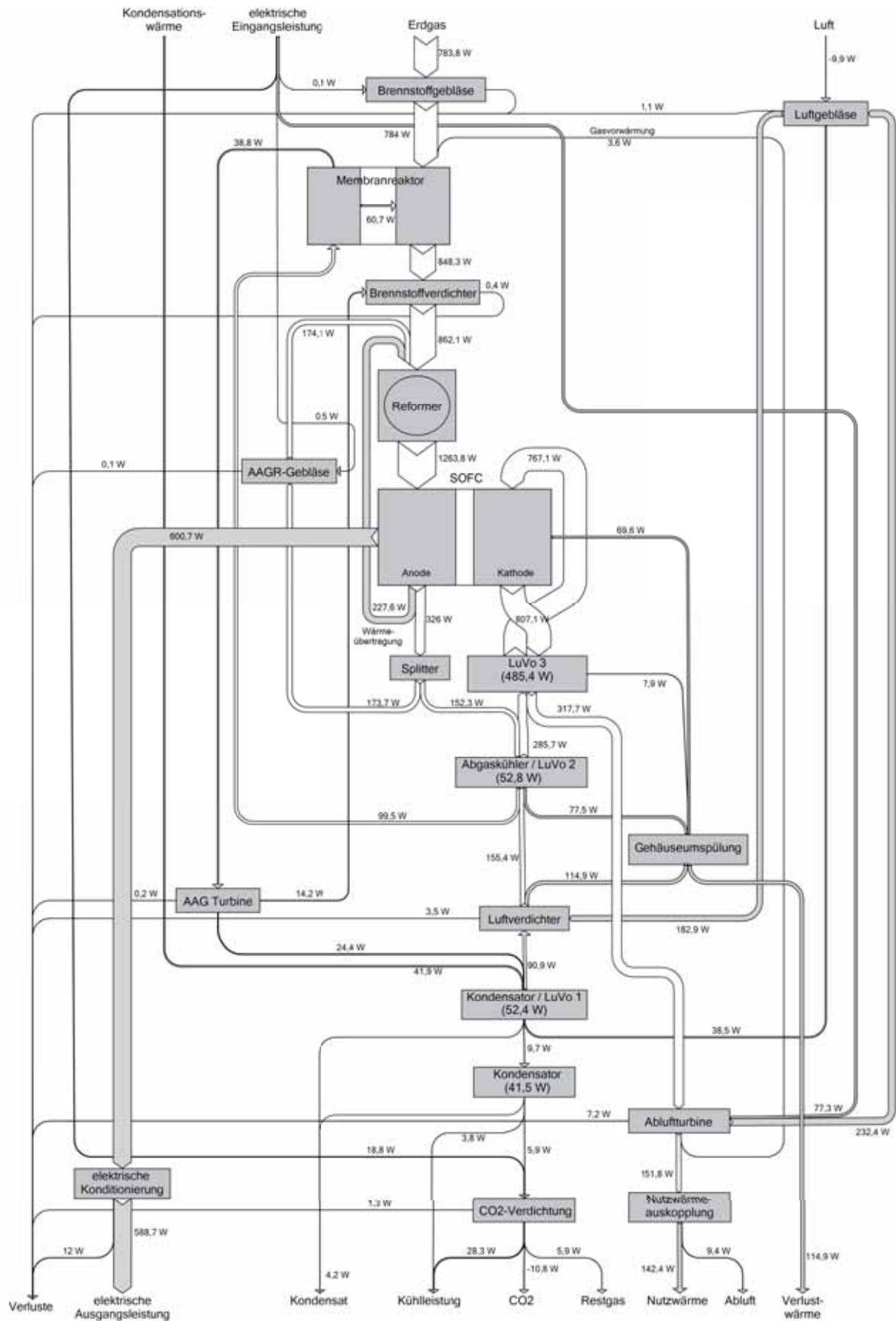


ABBILDUNG 6.108: Sankeydiagramm (Energiströme) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und CO₂-Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

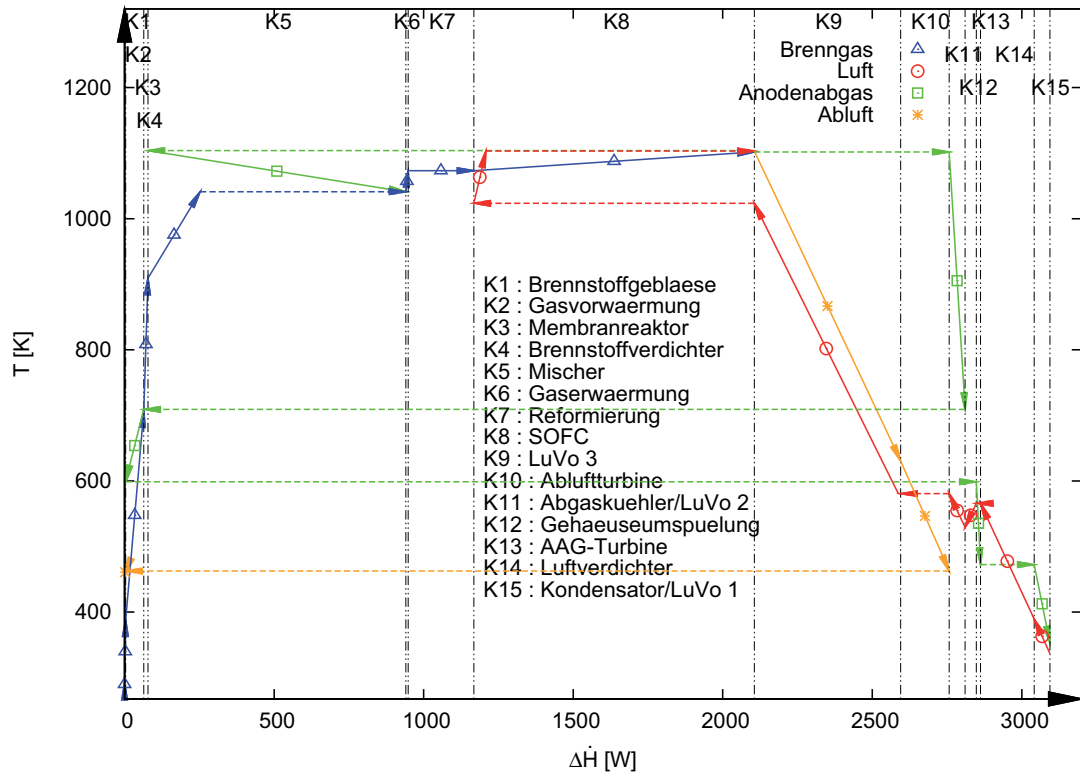


ABBILDUNG 6.109: $\Delta\dot{H}$ -T-Diagramm des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

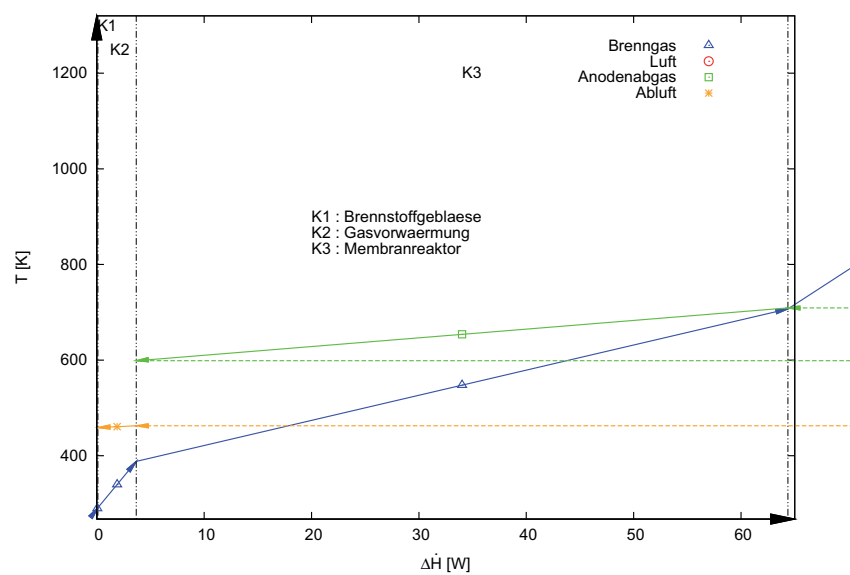


ABBILDUNG 6.110: $\Delta\dot{H}$ -T-Diagramm (linker Ausschnitt) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

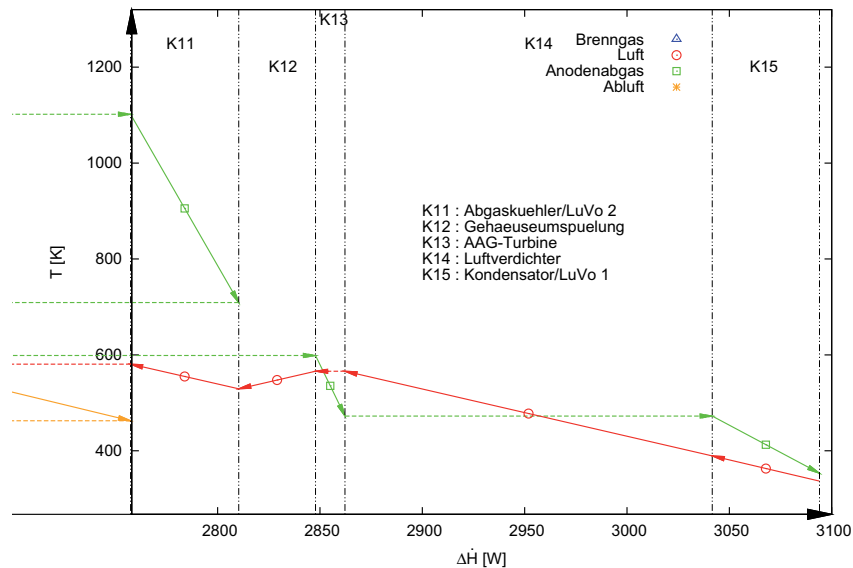


ABBILDUNG 6.111: $\Delta\dot{H}$ -T-Diagramm (rechter Ausschnitt) des Erdgas-SOFC-Systems mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor

6.5.4 Abschließende Bewertung der Systemvarianten

In Abbildung 6.112 sind zum abschließenden Vergleich die elektrischen und thermischen System-Wirkungsgrade für das Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung ohne CO_2 -Abscheidung (Abbildung 6.102), das Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack mit sehr hohem Umsatzgrad und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung (Abbildung 6.103) und das Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor (Abbildung 6.106) gegenübergestellt. Der hohe elektrische Wirkungsgrad von 67,9% des Systems mit Nachverbrennung der Abgase und ohne CO_2 -Abscheidung wird durch die System-Variante mit CO_2 -Abscheidung durch nahezu vollständigem Brenngasumsatz in der SOFC und anschließender Kondensation des Wasserdampf-Anteils im Anodenabgas mit 71,7% sogar noch überschritten. Das abgeschiedene CO_2 enthält allerdings noch Reste der Brenngase, weswegen bei der dritten untersuchten Systemvariante ein Membran-Reaktor zur Gastrennung zum Einsatz kommt, der aufgrund des dafür notwendigen erhöhten Systemdrucks einen reduzierten elektrischen Systemwirkungsgrad von 65,2% zur Folge hat. Aufgrund der hohen Abgastemperaturen können bei den drei Systemen durch die Nutzung der Abgasenergie beispielsweise für Heizzwecke thermische Systemwirkungsgrade erzielt werden, die gegenüber den elektrischen um ca. 20 Prozentpunkte erhöht sind.

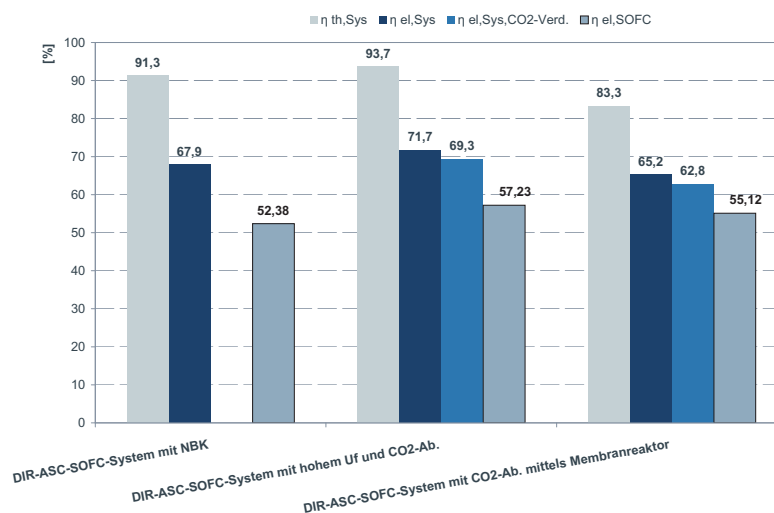


ABBILDUNG 6.112: Elektrische und thermische System-Wirkungsgrade der untersuchten SOFC-Systemvarianten mit und ohne CO_2 -Abscheidung

Die Auswertung der Simulationsergebnisse sowie die in Abbildung 6.112 zusammengefassten Werte zeigen, dass der Nachweis der theoretischen Machbarkeit des entwickelten SOFC-Stack- und System-Design mit optionaler intrinsischer, nahezu Wirkungsgrad-neutraler CO_2 -Abscheidung sowie die Erzielung hoher elektrischer System-Wirkungsgrade von mehr als 60% und hoher thermischer System-Wirkungsgrade von ca. 90%, erreicht wird. Darüber hinaus ist in den Sankey-Diagrammen zu erkennen, dass das System vor allem durch die direkte interne Reformierung (DIR), die Anodenabgasrezirkulation (AAGR) und den Einsatz von effizienten Plattenluftvorwärmern über einen hohen stofflichen und thermischen Integrationsgrad verfügt. Verdeutlicht wird dies in den $\Delta\dot{H} - T$ -Diagrammen. Um einen thermisch autarken Betrieb zu gewährleisten, muss ein Großteil der Abwärme über die Gasvorwärmung in den Kreislauf reintegriert werden, was aufgrund der großen Differenz zwischen Umgebungs- und Betriebstemperatur zu Wärmeübertragungsleistungen führt, welche in der Größenordnung der im System umgesetzten chemischen Energie liegen. Die planare Ausführung und Anordnung der System-Komponenten ermöglicht schließlich ein hochkompaktes System mit minimalen Wärmeverlusten an die Umgebung, mit der Konsequenz, durch die Nutzung der auf vergleichsweise hohem Temperaturniveau vorliegenden Abgasabwärme ebenfalls hohe thermische System-Wirkungsgrade zu erzielen. Bezüglich der praktischen Umsetzbarkeit sind allerdings einige technische Herausforderungen zu lösen, wie die Entwicklung eines geeigneten Hochtemperatur-Anodenabgas-Rezirkulationsgebläses sowie von Plattenluftvorwärmern, welche die hohe Temperaturerhöhung bzw. -absenkung der Medien zwischen Ein- und Austritt ermöglichen. Dies wird beispielsweise durch die Wärmeleitung in den Wärmeübertragerplatten parallel zur Strömungsrichtung der Brenngase erschwert. Wie bereits in Kapitel 6.3 erwähnt, erreichen kommerziell verfügbare SOFC-Systeme, wie das von der Firma CFCL [Fög09] entwickelte Konzept, aufgrund des Verzichts auf den Einsatz entsprechend kritischer technischer Lösungen wie Kaskadierung und Anodenabgasrezirkulation, zur Zeit elektrische System-Wirkungsgrade von ca. 60%. Ähnliches gilt für die Realisierung der CO_2 -Abscheidung: Statt die Tatsache zu nutzen, dass eine SOFC aufgrund ihrer Sauerstoffionen-leitenden Membran prinzipiell einer Luftzerlegungsanlage entspricht, kommen klassische pre- und post-combustion Verfahren, wie vorgeschaltete Luftzerlegungsanlagen und MEA-Wäschen zum Einsatz (vergl. Kapitel 3.1.3.2). Grund dafür sind die mit den untersuchten System-Varianten verbundenen spezifischen technischen Risiken: Bei dem Erdgas-SOFC-System mit CO_2 -Abscheidung durch nahezu vollständige Brenngasausnutzung und anschließender Wasserdampf-Kondensation (Abbildung 6.103) nimmt auf Grund des hohen Umsatzgrades die Gefahr der verstärkten Degradation durch Anodenoxidation bedingt durch Brennstoffunterversorgung am Anodenaustritt zu. Dieser Effekt kann durch lokale Ungleichverteilungen der Brenngase zusätzlich verstärkt werden. Da eine vollständige Brenngasumsetzung Prinzip-bedingt nicht möglich ist, verbleibt darüber hinaus immer ein Teil der Brenngase im abgeschiedenen CO_2 , was je nach Weiternutzungs- bzw. Deponierungsart zu Problemen führen kann und einen unnötigen energetischen Verlust darstellt. Dieses Problem kann z.B. durch zusätzliche Filter oder Wäschen gelöst werden, welche allerdings die bei dieser Variante geringe Systemkomplexität erhöhen würde. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Membranreaktoren zur Gastrennung (Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und CO_2 -Abscheidung/-Verdichtung mittels Membranreaktor (Abbildung 6.106)). Der Umsatzgrad der SOFC kann dabei auf ein unkritisches Niveau gesenkt werden und die nicht umgesetzten Brenngase gelangen über eine Abscheidemembran zurück in das System. Um eine hohe Abscheidungsrate und damit eines nahezu brenngasfreien CO_2 -Massenstrom zu realisieren, ist allerdings eine Erhöhung des Systembetriebsdruck notwendig. Der Einsatz des Membranreaktors und die damit verbundene Druckerhöhung bringen eine erhebliche Zunahme der Systemkomplexität mit sich (Membranreaktor, Druckbehälter, Verdichter, Expander, usw.) und führen trotz Rezirkulation des ungenutzten Brenngases und der Verwendung von Expandern zu einer Reduzierung des elektrischen System-Wirkungsgrads. Einer diesbezüglichen Optimierung des Betriebsdrucks sind aufgrund der zu erzielenden nahezu vollständigen Brenngasabscheiderate enge Grenzen gesetzt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung, konstruktive Umsetzung sowie energetische Untersuchung und Bewertung eines hocheffizienten, für den Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff optimierten, baulich, stofflich und thermisch hochintegrierten Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Stack- und Systemkonzeptes mit optionaler CO_2 -Abscheidung. Der Fokus der simulativen Untersuchung liegt zunächst auf der Auslegung des entwickelten Designs und im zweiten Schritt auf der Ermittlung der unter gegebenen Randbedingungen maximal erzielbaren elektrischen und thermischen Systemwirkungsgrade für gasförmige, flüssige und feste, entsprechend konditionierte Kohlenwasserstoff als Brennstoff, sowie dem Nachweis der theoretischen Machbarkeit und grundsätzlichen Funktionalität des Konzeptes.

Die Konzeptentwicklung und anschließende konstruktive Umsetzung erfolgt mittels methodischem Auslegungs- und Konstruktionsprozess. Grundlage für die systematische Ideenfindung und -auswahl bildet die Ermittlung und Beschreibung von notwendigen Grundlagen, Eigenschaften, Randbedingungen und Zusammenhängen sowie des Stands der Technik und Forschung. Entscheidend für die Konzipierung eines in Bezug auf die ausgehende Zielsetzung optimal geeigneten Stack- und System-Designs sind dabei die Eigenschaften bzw. spezifischen Vorteile der SOFC gegenüber anderen Brennstoffzellentypen in Bezug auf den Betrieb mit Kohlenwasserstoffen und der optionalen CO_2 -Abscheidung mit nur geringen Wirkungsgradeinbußen. Zu den wichtigsten Beispielen zählen die Möglichkeit der thermischen und stofflichen Kopplung von Reformierung und SOFC nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe und durch Anodenabgasrezirkulation, die serielle elektrische Verschaltung der Einzelzellen in Strömungsrichtung der Brenngase (Kaskadierung) sowie die Tatsache, dass die SOFC mit ihrer Sauerstoffionen-leitenden Membran hinsichtlich CO_2 -Abscheidung prinzipiell einer Luftzerlegungsanlage entspricht. Die für die konstruktive Umsetzung dieser Optionen notwendigen technischen Teillösungen werden unter Berücksichtigung des Stands der Technik und Forschung in den Bereichen Brennstoffumwandlung und -aufbereitungsverfahren, SOFC-Zell-/Stack- und -System-Technik in Morphologischen Kästen zusammengefasst und im Rahmen des methodischen Konstruktionsprozesses hinsichtlich der Anforderungen und Auslegungsziele ausgewählt und umgesetzt.

Das daraus resultierende planare Stack-Design basiert auf einer metallischen Rahmen-Struktur und einer für direkte interne Reformierung (DIR) geeigneten Anoden-basierten (ASC) Membran-Elektroden-Einheit (MEA), welche in mehrere, mittels einer metallischen Interkonnect-Struktur, elektrisch seriell verschaltete Einzelzellen unterteilt ist. Das auf die Geometrie und die Anforderungen des Stacks abgestimmte System-Design besteht neben der SOFC aus den in einer Hotbox ebenfalls planar übereinander angeordneten Komponenten zur Gasförderung und Anodenabgasrezirkulation, thermischen Gaskonditionierung, Brenngasaufbereitung sowie Abgasbehandlung (Nachverbrennung oder CO_2 -Abscheidung) und kann entsprechend den Anwendungs-, Betriebs- und Brennstoffanforderungen angepasst werden. Aufgrund des hohen baulichen Integrationsgrades sowie der nur geringen Anzahl an peripheren Komponenten führt dieser Aufbau zu einem kompakten System mit vergleichsweise hoher volumetrischer Leistungsdichte.

Um die Eigenschaften und das Betriebsverhalten des Systems und der darin enthaltenen Komponenten für die im Auslegungsprozess ermittelten Eingangs- und Randbedingungen simulativ untersuchen zu können, erfolgt aufbauend auf den eingangs beschriebenen chemischen und physikalischen Grundlagen eine mathematische Modellierung der Systemkomponenten. Die erstellten Modelle enthalten die für die sich anschließende Systemsimulation notwendigen Bilanz-, Transport- und Umwandlungsgleichungen, Material- und Fluideigenschaften, geometrische Zusammenhänge sowie die mathematische Beschreibung spezifischer Komponenteneigenschaften. Zur simulativen Untersuchung und Bewertung des entwickelten Stack- und System-Designs werden die mathematischen Modelle der Systemkomponenten in das am Institut für Wärme- und Brennstofftechnik (IWBT) der Technischen Universität Braunschweig entwickelte, C++ basierte Kreislaufsimulationsprogramm ENBIPRO (Energiebilanzprogramm) implementiert. ENBIPRO ermöglicht auf Basis eines aus den Komponentengleichungen und den Verknüpfungsvariablen der Prozessstruktur aufgestellten Gleichungssystems, die Durchführung sowohl von stationären Auslegungs- bzw. Volllastrechnungen sowie invers von Teillastrechnungen und die Validierung von Messwerten sowie von instationären Rechnungen inklusive Regelung. Als Vorbereitung der stationären Systemsimulationen erfolgt zunächst eine simulative Untersuchung der Einzelkomponenten mit dem Ziel der Validierung der mathematischen Modelle, einer Vollast- bzw. Auslegungsrechnung und der Ermittlung der Betriebseigenschaften zur Bestimmung hinsichtlich des Einsatzes in SOFC-Systemen optimaler Betriebsparameter. Den Schwerpunkt bildet dabei die Analyse des entwickelten, kaskadierten DIR-ASC-SOFC-Zell- bzw. Stack-Designs. Die berechneten Werte für wichtige energetische und elektrochemische Kenngrößen, wie notwendiger Luftüberschuss, Betriebstemperatur, aufzubringende Reformie-

nungswärme, Überspannungen bzw. elektrische und elektrochemische Verlustmechanismen und die daraus resultierende U - j -Kennlinie zeigen bereits das große Potential des Zell- bzw. Stack-Designs bezüglich der Erzielung hoher elektrischer Wirkungsgrade ($\eta_{el,SOFC} > 50\%$). Anschließend erfolgt die Verschaltung der Komponenten zu dem entwickelten SOFC-System, basierend auf dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe und mit Anodenabgasrezirkulation (AAGR), wobei die einzelnen Komponenten zunächst vereinfacht, ohne die Berücksichtigung der Geometrie, abgebildet werden. Zur besseren Vergleichbarkeit kommt keine CO_2 -Abscheidung, sondern eine Nachbrennkammer zum Einsatz. Die Systemsimulation zur Ermittlung der elektrischen Systemwirkungsgrade und des Nachweises der theoretischen Machbarkeit wird bei -soweit möglichen- Eingangs- und Randbedingungen für die Brennstoffe Methan, Ethan, Propan, Butan, Methanol, Ethanol, Oktane, Diesel, Kohlenstoff, Steinkohle, Braunkohle und Weidenholz durchgeführt. Die Auswertung der Simulationsergebnisse zeigt, dass die Höhe der elektrischen Systemwirkungsgrade zwischen 60% und 70% bei gleichem Verfahrenskonzept und nur bedingt Brennstoff-spezifisch angepassten Systemaufbau und Betriebsparametern vor allem vom spezifischen Energiegehalt des Brennstoffs (unterer Heizwert), dem elektrischen Wirkungsgrad der SOFC, der Brennstoff-spezifischen Reformierungswärme sowie der Höhe und Herkunft des Reformierungs- bzw. Vergasungsmittels beeinflusst wird.

Neben diesen Faktoren spielen die Eigenschaften der eingesetzten Komponenten sowie deren Verschaltung in Bezug auf Optionen zur weiteren Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrads, der thermischen Integration sowie der optionalen CO_2 -Abscheidung eine entscheidende Rolle. Die simulative Analyse verschiedener Systemvarianten, beispielhaft durchgeführt für die Brennstoffe Methan, Propan und Steinkohle, gibt einen Überblick über alternative Möglichkeiten zur thermischen und stofflichen Verschaltung der Systemkomponenten, verdeutlicht die System- und Komponenten-abhängige Variationsbreite des elektrischen Systemwirkungsgrads zwischen 30% (System mit partieller Oxidation (POx) und ESC-Stack älterer Bauart) und über 70% (System mit kaskadiertem DIR-ASC-Stack, Anodenabgasrezirkulation (AAGR) und Rankine Cycle) und zeigt die grundsätzliche Realisierbarkeit der intrinsischen CO_2 -Abscheidung.

Für den Brennstoff Methan bzw. Erdgas erfolgt abschließend aufgrund des ermittelten hohen Potentials zur Erzielung hoher elektrischer Systemwirkungsgrade sowie der sehr guten Eignung für das entwickelte SOFC-Stack-Design mit direkter interner Reformierung (DIR) eine simulative Analyse des entwickelten SOFC-Stack-/Systemkonzepts mit und ohne CO_2 -Abscheidung unter Verwendung detaillierter mathematischer Komponentenmodelle und unter Berücksichtigung der Geometrie der Komponenten. Ziel der Simulationen ist neben der Überprüfung der theoretischen Machbarkeit und der Untersuchung der Eigenschaften des entwickelten SOFC-Stack-/Systemkonzepts, die Auslegung der Systeme und deren Komponenten. Simuliert werden dafür ein Erdgas-SOFC-System mit DIR-ASC-Stack und Nachverbrennung ohne CO_2 -Abscheidung, ein entsprechendes System mit einem sehr hohem SOFC-Umsatzgrad und CO_2 -Abscheidung sowie einem System mit CO_2 -Abscheidung nach einem H_2 -Membranreaktor. Die Auswertung der Simulationsergebnisse zeigt, dass das Ziel, der Nachweis der theoretischen Machbarkeit des entwickelten SOFC-Stack- und System-Designs mit optionaler intrinsischer, nahezu Wirkungsgrad-neutraler CO_2 -Abscheidung sowie die Erzielung hoher elektrischer System-Wirkungsgrade von bis zu 70% und hoher thermischer System-Wirkungsgrade von ca. 90%, erreicht wird. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass das System vor allem durch die direkte interne Reformierung (DIR), die Anodenabgasrezirkulation (AAGR) und den Einsatz von effizienten Plattenluftvorwärmern über einen hohen stofflichen und thermischen Integrationsgrad verfügt. Für die Abscheidung eines sehr reinen CO_2 -Massenstroms, d.h. nahezu ohne Rest- und Brenngasgehalte, ist die aufwendige Systemverschaltung mit Membranreaktor und Druckbetrieb, welcher mit Wirkungsgrad-Einbußen verbunden ist, notwendig.

Neben den bereits erwähnten Vorteilen des Konzeptes existieren ebenfalls eine Reihe von Risiken und technische Herausforderung bezüglich der SOFC-Technologie allgemein (siehe Kapitel 2.3) sowie in Bezug auf das entwickelte System- und Stackkonzept (Auswahl):

- Anodenabgasrezirkulation (AAGR) mittels Hochtemperatur-Gebläse oder Injektor
- Vermeidung von unvollständigem Brennstoffumsatz bei der Vergasung/Reformierung (z.B. Teerbildung, Rußbildung)
- Realisierung von Wärmeverschiebesystemen zwischen SOFC und Vergasungsreaktor bei indirekter Reformierung (IR) mit geringen Temperaturdifferenzen
- Produktgasreinigung auf hohem Temperaturniveau bei Vergasung
- Abdichtung der SOFC-Zellabschnitte und Zellebenen
- Vermeidung der Anoden-/Nickeloxidation bei hohen Brenngasumsatzgraden z.B. durch gute Gasgleichverteilung über und zwischen den Zellen bzw. Vermeidung von verstärkter Degradation allgemein
- Druckbetrieb, Integration von Verdichtern/Expandern
- Instationäres Betriebsverhalten (thermische und stoffliche Kopplung der Komponenten)
- Realisierung von hohen Wärmeübertragungsleistungen im Luftvorwärmer bei hohen Temperaturdifferenzen der Medien zwischen Ein- und Austritt und niedrigen mittleren Temperaturdifferenzen

- CO₂-Abscheidung mit geringen/keinen Anteilen an Rest- und Brenngasen

Zur besseren Vermeidung der Risiken bzw. zur Lösung der technischen Herausforderungen sowie zur weiteren Steigerung des Wirkungsgrads kommt eine Reihe von Optimierungsmaßnahmen in Frage. Eine grundsätzliche Fragestellung bezüglich der weiteren Optimierungspotentiale ist die Entscheidung für die Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades oder der Leistungsdichte. Neben der Beeinflussung dieser Parameter z.B. durch Betriebsdruck, Stöchiometrie und je nach Brenngasbereitstellung gearteter Gaszusammensetzung (Verschiebung der $U - j$ -Kennlinie nach oben/unten), kann durch die Wahl des Arbeitspunktes auf der $U - j$ -Kennlinie entweder der elektrische Wirkungsgrad (Verschiebung des Arbeitspunktes nach links hin zu geringeren Stromdichten und höheren Spannungen) oder die Leistungsdichte (Verschiebung des Arbeitspunktes nach rechts hin zu höheren Stromdichten) gesteigert werden. Die Leistungsdichte lässt sich bis zu einem bestimmten Punkt auch durch die Erhöhung des Brenngasnutzungsgrades bei gegebener aktiver Fläche erhöhen. Darüber hinaus besteht in Bezug auf das entwickelte Stack- und Systemdesign bei folgenden Aspekten Verbesserungs- bzw. Optimierungspotential (Auswahl):

- Brennstoff- und Anwendungs-spezifische Optimierung der Reformierungs- und AAGR-Parameter (OCR , T_{Ref} , p_{Ref} , etc.)
- Optimierung der gewählten SOFC-Betriebsparameter (j_m , U_f , $T_{L,SOFC}^e$, $\Delta T_{L,SOFC}$, λ , usw.) hinsichtlich Wärmeintegration, elektrischem System-Wirkungsgrad und Leistungsdichte
- Ermittlung einer optimalen Anzahl kaskadierter Zellen und deren aktive Fläche
- Optimierung der Wärmeübertragerverschaltung in Bezug auf maximale Abgaswärmeintegration bei minimaler Wärmeübertragungsfläche
- Optimierung des System-Betriebsdrucks in Bezug auf die Maximierung des elektrischen Wirkungsgrads des Systems im Allgemeinen und speziell bei druckaufgeladenen Systemen mit CO₂-Abscheidung (z.B. Membran-Reaktor-Abscheidung)

Die Umsetzung bzw. Untersuchung der Verbesserungs- und Optimierungsmöglichkeiten kann ggf. in weiteren Arbeiten erfolgen. Ein Schwerpunkt sollte dabei zunächst die weitere Plausibilisierung und Detaillierung der Simulationsmodelle sowie die Validierung und Verifikation der Simulationsergebnisse durch praktische Experimente an einem Prototyp sein. Beispiele hierfür sind die verwendeten Modelle bzw. Modellannahmen für die simultane elektrochemische Umsetzung von H_2 und CO sowie die Beschreibung der auf der Anodenseite der SOFC ablaufenden CO -Shift- und CH_4 -Reformierungs-Reaktion. Weitere mögliche bzw. notwendige, sich aus dem methodischen Entwicklungsprozess (Abbildung 4.1) ergebende Folgearbeiten sind:

- Durchführung von Optimierungsrechnungen (z.B. Pinch-Point-Analyse [BHMS97]) zu den aufgeführten Punkten
- Simulative Untersuchung des dynamischen Betriebsverhaltens der Komponenten und des Systems
- Entwicklung von Betriebsstrategien und einer Regelung für das System
- Detaillierte 3D-Modellierung und CFD-Simulation der Systemkomponenten, vor allem des entwickelten DIR-ASC-SOFC-Designs, des Plattenwärmeübertragers, der SOFC/Reformer-Einheit, Wärmeübertrager, Membranreaktor inkl. Kinetik und Materialvariation (chemische/elektrochemische Reaktionen, Wärme- und Stoffübergang, Gasverteilung/Druckverluste)
- Experimentelle Überprüfung der Modellannahmen für die simultane elektrochemische Oxidation von H_2 und CO
- Bau und Betrieb von Prototypen
- Erstellung einer detaillierten Konstruktion des in Kapitel 4.2.1.4 skizzierten IIR-Designs
- Erstellung einer detaillierten Konstruktion eines SOFC-Vergasungssystems mit Wärmeverschiebesystem
- Überprüfung und Optimierung der Komponentenauslegung (z.B. bei Plattenluftvorwärmung Vermeidung der Wärmeleitung in den Platten parallel zur Strömungsrichtung der Gase)
- Ermittlung und Untersuchung alternativer Optionen zu Entfernung des Restbrenngases aus dem abgeschiedenen CO₂-Massenstrom (z.B. adsorptive und absorptive Verfahren)

Neben den aufgeführten untersuchten und noch offenen technischen Fragestellungen, muss insbesondere durch die Senkung spezifischen Investitionskosten pro installiertem kW für SOFC-Systeme die Wirtschaftlichkeit gegenüber der bereits über Jahrzehnten etablierten Technik, wie motorische Blockheizkraftwerke, verbessert werden. Dabei spielt vor allem das Einsatzgebiet eine große Rolle. SOFC-Systeme mit hohen elektrischen Wirkungsgraden eignen sich vor allem für die elektrische Grundlastversorgung von Anlagen und Gebäuden mit geringem Wärmebedarf, z.B. Neubauten mit entsprechender Isolierung. Ein weiterer kritischer Aspekt

ist die optionale CO_2 -Abscheidung, welche aufgrund des erhöhten Anlagenaufwands u.a. durch die anschließende Deponierung oder Weiterverwertung erst bei größeren Anlagen sinnvoll bzw. wirtschaftlich sein dürfte, auch wenn die durch die Abscheidung bedingten Wirkungsgrad-Einbußen deutlich unter denen der alternativen Konzepte, wie Pre- oder Postcombustion-Verfahren, liegen.

Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften, wie Brennstoff- Einsatz- und Anwendungsflexibilität, hohe elektrische Wirkungsgrade, Modularität und die Möglichkeit der intrinsischen CO_2 -Abscheidung eignen sich SOFC-Systeme für den Einsatz in einer zukünftigen integrierten Stoff- und Energiewirtschaft mit Speichern. Wie in Abbildung 7.1 skizziert, können SOFC-Systeme als Bindeglied zwischen Strom und Gasnetz verwendet werden und beispielsweise regenerativ erzeugten, in Kavernen oder dem Gasnetz zwischengespeicherten Wasserstoff oder Methan mit hohen Wirkungsgraden Rückverstromen. Das dabei abgeschiedene und anschließend gespeicherte CO_2 kann z.B. wieder für die Methanisierung von mittels Elektrolyse erzeugtem Wasserstoff verwendet werden. Der dabei entstehende Sauerstoff ließe sich ebenfalls zwischenspeichern und bei Bedarf in entsprechenden Oxyfuel-Kraftwerken zur CO_2 -Abscheidung einsetzen.

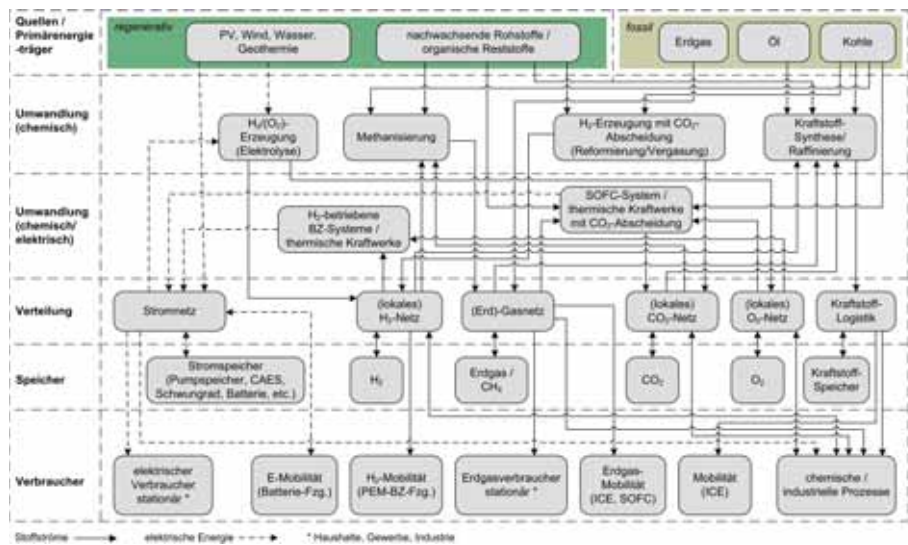


ABBILDUNG 7.1: Integrierte Stoff- und Energiewirtschaft mit Speichern (eigene Darstellung aufbauend auf [Rie11], [Mül11], [Kle10], [SJ11], [Sti11], [Gra11])

Für die Elektrolyse in, einer Abbildung 7.1 entsprechenden, integrierten Stoff- und Energiewirtschaft mit Speichern eignen sich vor allem sogenannte Solid Oxide Electrolyzer Cells (SOEC), welche die Umkehrung des SOFC-Prozesses darstellen. Wie in Abbildung 7.2 skizziert wird überschüssige elektrische Energie für die Umwandlung von vorher abgeschiedenem und zwischengespeichertem CO_2 mit Wasserdampf zu Methan verwendet. Der ebenfalls entstehende Sauerstoff kann ebenso wie das Methan in ein entsprechendes Versorgungsnetz eingespeist oder zwischengespeichert werden und bei Bedarf in einer SOFC mit CO_2 -Abscheidung Rückverstromt werden [SLB12], [Ste12].

Mit Blick auf aktuelle Überlegungen wie perspektivische Entscheidungen bezüglich einer nachhaltigen Energiepolitik ist festzustellen, dass auf dem entwickelten innovativen Stack- und Systemkonzept basierende SOFC-Systeme mit CO_2 -Abscheidung über ein interessantes Potential verfügen, einen wichtigen Beitrag für effiziente und zukunftsorientierte Energieversorgungsstrukturen zu leisten.

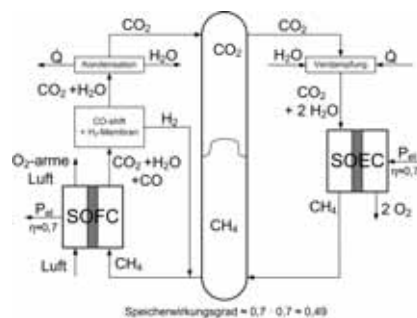


ABBILDUNG 7.2: SOFC/SOEC-System zur Speicherung elektrischer Energie [SLB12]

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
Mathematische Operatoren		
Δ	—	Differenz
\vec{x}	—	Vektor
$ x $	—	Betrag
$\frac{\partial}{\partial x}$	—	Partielle Ableitung
\ln	—	Natürlicher Logarithmus
Σ	—	Summe
\dot{x}	—	Ableitung nach der Zeit dx/dt
Π	—	Produkt
Griechische Buchstaben		
α	$\frac{W}{K \cdot m^2}$	Wärmeübergangskoeffizient
α_{el}	—	Durchtrittsfaktor
β	$\frac{m}{s}$	Stoffübergangskoeffizient
γ	$\frac{A}{m^2}$	Vorfaktor Berechnung Austauschstromdichte
δ	m	Wandstärke, Dicke
Δ	—	Differenz, Änderung
ε_P	-	Porosität
ε	-	Effektivität, Emissionsverhältnis
ζ	-	Reibungsbeiwert
η	-	Wirkungsgrad
η_D	V	Durchtrittsüberspannung
θ	°C	Temperatur
κ	-	Isentropenexponent
λ	-	Luftüberschusszahl
λ_L	$\frac{W}{m \cdot K}$	Wärmeleitfähigkeit
μ	$\frac{N \cdot s}{m^2}$	dynamische Viskosität
ν	$\frac{m^2}{s}$	kinematische Viskosität
ν_i	-	Stöchiometrikoeffizient der Komponente i
ξ	-	Reaktionslaufzahl
ξ_i	$\frac{kg_i}{kg}$	Massenanteil der Komponente i
π	-	Druckverhältnis
ρ	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte
σ	$\frac{1}{\Omega \cdot m}$	elektrische Leitfähigkeit
τ_K	-	Tortusität
φ	V	Potential
φ_i	-	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
Ψ	-	Massenstromverhältnis
Große lateinische Buchstaben		
A	m^2	Fläche

ASR	Ωm^2	Flächenspezifischer ohmscher Widerstand (Area Specific Resistance)
C_p	$\frac{J}{kg}$	Wärmekapazität
C_s	$\frac{W}{m^2 K^4}$	Strahlungszahl des Schwarzen Körpers ($5,67 \cdot 10^{-8}$)
D_i	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i
E_a	$\frac{J}{mol}$	Aktivierungsenergie
F	$\frac{C}{mol}$	Faradaykonstante (96485,309)
G	$\frac{J}{mol}$	Spezifische freie Enthalpie
$\Delta^R G$	$\frac{J}{mol}$	freie Reaktionsenthalpie
H	J	Enthalpie
\dot{H}	W	Enthalpiestrom
$\Delta^b H_0$	$\frac{J}{mol}$	Standardbildungsenthalpie
$\Delta^R H$	$\frac{J}{mol}$	Reaktionsenthalpie
H_o	$\frac{J}{kg}$	Brennwert
H_u	$\frac{J}{kg}$	Heizwert
I	A	Stromstärke
K	—	Gleichgewichtskonstante
M	$\frac{kg}{mol}$	Molmasse
N_A	$\frac{1}{mol}$	Avogadrokonstante ($6,0221367 \cdot 10^{23}$)
P	W	Leistung
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	allgemeine Gaskonstante (8,31451)
R_Ω	Ω	Ohmscher Widerstand
R_i	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Spezielle Gaskonstante der Komponente i
S	$\frac{J}{K}$	Entropie
\dot{S}	$\frac{W}{K}$	Entropiestrom
$\Delta^R S$	$\frac{J}{K}$	Reaktionsentropie
T	K	Temperatur
T^*	—	Dimensionslose Temperatur
U	V	Spannung
U_N	V	Nernstspannung
U_f	—	Brennstoffumsatzgrad
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\frac{m^3}{s}$	Volumenstrom
W	J	Arbeit

Kleine lateinische Buchstaben		
a_c	—	Aktivität
a_λ	$\frac{m^2}{s}$	Temperaturleitzahl
b	m	Breite
c_i	$\frac{mol}{m^3}$	Konzentration des Stoffes i (Molarität)
c_p	$\frac{J}{kg \cdot K}$	spezifische isobare Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
e	C	elektrische Elementarladung ($1,60217733 \cdot 10^{-19}$)
f	—	Funktion
h	$\frac{J}{kg}$	Spezifische Enthalpie
j	$\frac{A}{m^2}$	Stromdichte
k	$\frac{W}{K \cdot m^2}$	Wärmedurchgangskoeffizient

k_{Reak}	Def.-abh.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{Reak,0}$	Def.-abh.	Vorfaktor Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
l	m	Länge
m	kg	Masse
\dot{m}	$\frac{kg}{s}$	Massenstrom
n	mol	Molmenge
\dot{n}	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom
p	$\frac{N}{m^2}$	Druck
p_{el}	$\frac{W}{m^2}, \frac{W}{m^3}$	Leistungsdichte
Δp	$\frac{N}{m^2}$	Druckverlust
\dot{q}	$\frac{W}{m^2}$	Wärmestromdichte
r	m	Radius
r_{Reak}	$\frac{mol}{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit
s	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Spezifische Entropie
t	s	Zeit
u	$\frac{J}{kg}$	Spezifische innere Energie
w	$\frac{m}{s}$	Geschwindigkeit
x_i	$\frac{mol_i}{mol}$	Molanteil der Komponente i
v	$\frac{m^3}{kg}$	spezifisches Volumen
z_e	—	Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz
Dimensionslose Größen		
$Bi = \alpha l / \lambda_L$	—	Biot-Zahl
$Fo = a_\lambda t / l^2$	—	Fourier-Zahl
$Nu = \alpha l / \lambda_L$	—	Nußelt-Zahl
$Pe = wl / a_\lambda$	—	Péclet-Zahl
$Pr = \mu c_p / \lambda_L$	—	Prandtl-Zahl
$Re = wl / \nu$	—	Reynolds-Zahl
$Sc = \nu / D$	—	Schmidt-Zahl
$Sh = \beta l / D$	—	Sherwood-Zahl
$\kappa = c_p / c_v$	—	Isentropenexponent des Gases
Indizes, Glossar		
0	—	Standardzustand
a	—	Austritt
AAG	—	Anodenabgas
AAGR	—	Anodenabgasrecycling
AER	—	Absorption Enhanced Reforming
AG	—	Abgas
akt	—	aktiv
AL	—	Abluft
An	—	Anode
Akt	—	Aktivierung
AP	—	Arbeitspunkt
ATR	—	Autotherme Reformierung
B	—	Brennstoff
BG	—	Brenngas
BM	—	Bettmaterial

<i>BoP</i>	—	Balance of Plant
<i>Br</i>	—	Brüden
<i>BtL</i>	—	Biomass to Liquid
<i>BZ</i>	—	Brennstoffzelle
<i>chem</i>	—	chemisch
<i>CtL</i>	—	Coal to Liquid
<i>D</i>	—	Durchtritt
<i>diff</i>	—	diffusiv
<i>Diff</i>	—	Diffusion
<i>DIR</i>	—	Direkte interne Reformierung
<i>e</i>	—	Eintritt
<i>E</i>	—	Edukt
<i>eff</i>	—	effektiv
<i>el</i>	—	elektrisch
<i>El</i>	—	Elektrolyt
<i>ER</i>	—	Externe Reformierung
<i>Exp</i>	—	Expansion
<i>ges</i>	—	gesamt
<i>f</i>	—	feucht
<i>F</i>	—	Feststoff
<i>fl</i>	—	flüssig
<i>Fl</i>	—	Fluid
<i>G</i>	—	Gas
<i>gf</i>	—	gasförmig
<i>GGW</i>	—	Gleichgewicht
<i>GtL</i>	—	Gas to Liquid
<i>h</i>	—	hydraulisch, heiß
<i>i</i>	—	(Zähl-) Index; innen
<i>IC</i>	—	Interkonnektor (engl.: Interconnect)
<i>IIR</i>	—	Interne indirekte Reformierung
<i>IGCC</i>	—	Integrated Gasification Combined Cycle
<i>Inj</i>	—	Injektor
<i>Iso</i>	—	Isolierung
<i>i.N.</i>	—	im Normzustand
<i>IR</i>	—	Indirekte Reformierung
<i>irr</i>	—	irreversibel
<i>isen</i>	—	isentrop
<i>j</i>	—	(Zähl-) Index
<i>k</i>	—	kalt
<i>K</i>	—	Kanal
<i>Ka</i>	—	Kathode
<i>Kask</i>	—	Kaskadierung
<i>Kat</i>	—	Katalysator
<i>Kn</i>	—	Knudsen
<i>Kond</i>	—	Kondensat
<i>Kont</i>	—	Kontakt
<i>konv</i>	—	konvektiv

KWK	–	Kraft-Wärme-Kopplung
L	–	Luft
LuVo	–	Luftvorwärmer
m	–	mittlere
MEA	–	Membrane Electrode Assembly (Membran Elektroden Einheit)
mech	–	mechanisch
Mem	–	Membran
min	–	minimaler Wert
max	–	maximaler Wert
NBK	–	Nachbrennkammer
ORC	–	Organic Rankine Cycle
P	–	Produkt, Pore
PG	–	Produktgas
POx	–	Partielle Oxidation
Ox	–	Oxidation
q	–	Querschnitt
R	–	Reaktor
RC	–	Rankine Cycle
real	–	Reale (polytrope) Zustandsänderung
Reak	–	Reaktion
Red	–	Reduktion
ref	–	reformiert
rev	–	reversibel
RG	–	Rauchgas
S	–	Steg
sh	–	shift
Siede	–	Siedezustand
SOFC	–	Solid Oxide Fuel Cell
Supp	–	Supportschicht
str.	–	Strahlung
Sys	–	System
t	–	trocken
th	–	thermisch
TG	–	Trocknungsgrad
u	–	umgesetzt
U	–	Umgebung
V	–	Verlust
Verd	–	Verdichtung, Verdichter
VM	–	Vergasungsmittel
Vorw	–	Vorwärmung
waf	–	Wasser- und Asche-frei
W	–	Wand
WR	–	Wechselrichter
Z	–	Zelle
Ω	–	Ohm

Literaturverzeichnis

- [AB09] AUSFELDER, F. ; BAZZANELLA, A.: CO₂-und was nun? Technische Optionen für den Umgang mit CO₂. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81, Nr. 10 (2009), S. 1565–1573
- [ACJ⁺07] AGNEW, G.D. ; COLLINS, R.D. ; JORGER, M. ; PYKE, S.H. ; TRAVIS, R.P.: The components of a Rolls-Royce 1 MW SOFC System. In: *ECS Transactions* 7 (2007), S. 105–111
- [ADM⁺09] ARZAMENDI, G. ; DIEGUEZ, P.M. ; MONTES, M. ; ODRIÓZOLA, J.A. ; SOUSA-AGUIAR, E.F. ; GANDIA, L.M.: Methane steam reforming in a microchannel reactor for GTL intensification: A computational fluid dynamics simulation study. In: *Chemical Engineering Journal* 154 (2009), S. 168–173
- [AHL⁺09] APASCARITEI, B. ; HAUSCHKE, A. ; LEITHNER, R. ; SCHLITZBERGER, C. ; ZINDLER, H.: Stationary design calculation and partload and dynamic simulation as well as validation of energy-conversion and power-plant-cycles. In: *VGB-Powertech* 89 (2009), S. 1435–3199
- [AIB10] ADAMS II, T. A. ; BARTON, P. I.: High-efficiency power production from natural gas with carbon capture. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 1971–1983
- [Are03] ARESTA, M.: *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*. Dordrecht : Kluwer Academic Pub, 2003. – ISBN 978–1402014093
- [ASDH10] AL-SULAIMAN, F. A. ; DINCER, I. ; HAMDULLAHPUR, F.: Exergy analysis of an integrated solide oxide fuel cell and organic Rankine cycle for cooling, heating and power production. In: *Journal f Poer Sources* 195 (2010), S. 2346–2354
- [ATS⁺07] ARAKI, T. ; TANIUCHI, T. ; SUNAKAWA, D. ; NAGAHAMA, ; Onda K. M ; KATO, T: Cycle analysis of low and high H₂ utilization SOFC/gas turbine combined cycle for CO₂ recovery. In: *Journal of Power Sources* 171 (2007), S. 464–470
- [Bae02] BAEHR, H.D.: *Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [Bal09] BALE, C.W.: FactSage thermochemical software and databases recent developments. In: *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009), S. 295–311
- [Bas02] BASTIAN, Y. W. F.: *Simulationsgestützte Auslegung eines Kraftwerksprozesses*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2002
- [BAV10] BEINING, R. ; ADEL, M. ; VOGEL, A.: Stand und Perspektiven der Biomassevergasung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82, No. II (2010), S. 1–15
- [BDPS11] BLUM, L. ; DEJA, R. ; PETERS, R. ; STOLTEN, D.: Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 11056–11067
- [Beb07] BEBER, F.: *Untersuchung eines Null-Emissionsautos basierend auf einer Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2007
- [Bec11] BECKMANN, M. et a.: Nutzung alternativer Brennstoffe in Kraftwerken. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), S. 1–17
- [Bei06] BEISING, R.: Klimawandel und Energiewirtschaft - Eine Literaturrecherche / VGB Power-Tech. Essen, 2006. – Forschungsbericht
- [Ben78] BENTHAUS, F. et a.: *Rohstoff Kohle - Eigenschaften, Gewinnung, Veredelung*. New York : Verlag Chemie Weinheim, 1978
- [BHMS97] BLASS, E. ; HAMPE, M. ; MÜLLER, K. ; STICHLMAIR, J.: *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse*. Berlin : Springer, 1997. – ISBN 3–540–61823–6
- [Bir10] BIRNBAUM, U.: Abschlussbericht des BMWi-Forschungsvorhabens: „Verbundprojekt: Energietechnologie 2050 – Schwerpunkt für Forschung und Entwicklung; Teilprojekt: Technologieanalyse fossile Energieumwandlung“ / Institut für Energieforschung – Systemforschung und Technologie Entwicklung des Forschungszentrums Jülich. 2010. – Forschungsbericht

- [BK10] BALAT, H. ; KIRTAY, E.: Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. In: *International Journal of Hydrogen energy* 35 (2010), S. 7416–7426
- [Blo08] BLOME, K.: *Simulation von Kraftwerkskreisläufen mit Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) und integrierter allothermer Biomassevergasung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2008
- [BM09] BASU, P. ; METTANANAT, V.: Biomass Gasification in Supercritical Water-A Review. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7 (2009), S. 1–61
- [BM11] BANG-MÖLLER, C.: Exergy analysis and optimization of a biomass gasification, solid oxide fuel cell and micro gas turbine hybrid system. In: *Energy* 36 (2011), S. 4740–4752
- [BMNSW05] BLUM, L. ; MEULENBERG, W.A. ; NABIELEK, H. ; STEINBERGER-WILCKENS, R.: Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol* 2, Nr.6 (2005), S. 482 – 492
- [Bod63] BODE, H.: Brennstoffe für Brennstoffzellen. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 5 (1963), S. 367–371
- [Bos92a] BOSSEL, H.: *Modellbildung und Simulation*. Vieweg Verlag, 1992. – ISBN 3–528–05242–2
- [Bos92b] BOSSEL, U.: *Final Report on SOFC Data: Facts and Figures*. International Energy Agency SOFC Task Report, 1992
- [Bos10] BOSSEL, U.: Seal-Less Planar SOFC Modul with Quick-Start Capability for Small Scale Applications / ALUMS AG. 2010. – Forschungsbericht
- [Bra96] BRAND, V.: *Rückhaltung von Kohlendioxid in Kombikraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1996
- [Bra99] BRANDT, F: *FDBR - Fachbuchreihe*. Bd. 1: *Brennstoffe und Verbrennungsrechnung*. 3. Auflage. Essen : Vulkan-Verlag, 1999
- [Bra02a] BRAKONIER, P.: *Kohlenmonoxidkonvertierung in Gaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen*, RWTH Aachen, Diss., 2002
- [Bra02b] BRAUN, R. J.: *Optimal desing and operation of solide oxide fuel cell systems for small-scale stationary applications*, University of Wisconsin - Madison, Diss., 2002
- [Bro00] BRONSTEIN, et a.: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 2000
- [BS04] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer-Verlag, 2004. – ISBN 3–540–40130–X
- [BU08] BOVE, R. ; UBERTINI, S.: *Modeling solid oxide fuel cells*. Berlin : Springer, 2008. – ISBN 978–1–4020–6994–9
- [Bus06] BUSCHSIEWEKE, F.: *Dampfwirbelschichttrocknung von Braunkohle*, Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart, Diss., 2006
- [Böc06] BÖCKH, P. v.: *Wärmeübertragung-Grundlagen und Praxis*. Springer, 2006. – ISBN 3–540–31432–6
- [CCH10] CHEN, W.H. ; CHIU, T.W. ; HUNG, C.I.: Hydrogen Production form methane under the interaction of catalytic partial oxidation, water gas shift reaction and heat recovery. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 12808–12820
- [Cer04] CERBE, G: *Grundlagen der Gastechnik*. Hanser-Verlag München, 2004
- [CG94] CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC), Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft V.: *VDI-Wärmeatlas*. VDI Verlag, 1994. – ISBN 3–18–401361–8
- [CGM10] CALO, E. ; GIANNINI, A. ; MONTELEONE, G.: Small stationary reformers for H_2 production from hydrocarbons. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 9828–9835
- [Chr10] CHRISTIANSEN, N.: Fuel Cells for the future / Topsoe Fuel Cell A/S. 2010. – Forschungsbericht
- [CLL⁺10] CHEN, W.-H. ; LIN, M.-R. ; LU, J.-J. ; CHAO, Y. ; LEU, T.-S.: Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaktion. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 11787–11797
- [Cor] CORPORATION, R&D D.: Anode Gas Recycle Blower / R&D Dynamics Corporation. Bloomfield USA, . – Forschungsbericht
- [CRI00] CRISCUOLI, A. ; DRIOLI E. A. ; BASILE B. A. ; BASILE: An analysis of the performance of membrane reactors for the water-gas shift reaction using gas feed mixtures. In: *Catalysis Today* 56 (2000), S. 53–64

- [CT09] COCCO, D. ; TOLA, V.: Externally reformed solid oxide fuel cell-micro-gas turbine (SOFC-MGT) hybrid systems fueled by methanol and di-methyl-ether (DME). In: *Energy* 34 (2009), S. 2124–2130
- [DCDP03] DOUVARTZIDES, S.L. ; COUTELIERIS, F.A. ; DEMIN, A.K. ; P.E., Tsiakaras.: Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: A Thermodynamic Analysis. In: *AIChE Journal* 49 (2003), S. 248–257
- [Den39] DENN, M.D.: *Process Modeling*. New York, USA : Longman, 1939. – ISBN 0–273–08704–5
- [Die10] DIETRICH, R.-U.: Efficiency Gain of SOFC Systems by Using Anode Offgas Recycle – Results for a Small Scale Propane Driven Unit. In: *European SOFC Forum*. Luzern, 2010
- [Die11] DIETRICH, R.U.: Efficiency gain of solid oxide fuel cell systems by using anode offgas recycle - Results for a small scale propane driven unit. In: *Journal of Power Sources* 196/17 (2011), S. 7152–7160
- [Dit99] DITTLER, A.: *High Temperature Gas Cleaning*. Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe, 1999. – ISBN 3–9805–220–1–6
- [Dre99] DRESCHER, I.: Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung / Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, RWTH Aachen. Aachen : Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 1999. – Forschungsbericht
- [DRK10] DOHERTY, W. ; REYNOLDS, A. ; KENNEDY, D.: Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus. In: *Energy* 35 (2010), S. 4545–4555
- [Dua11] DUAN, L.: Study on a novel solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid cycle system with CO₂ capture. In: *International Journal of Energy Research* 35 (2011)
- [ELLW09] EPPLER, E. ; LEITHNER, R. ; LINZER, W. ; WALTER, H.: *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*. Wien : Springer, 2009. – ISBN 978–3–211–29695–0
- [Eva10] EVANS, A.: Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. In: *Journal of Power Sources* 194 (2010), S. 119–129
- [FBM06] FERRARI, M.L. ; BERNARDI, D. ; MASSARDO, A.F.: Design and Testing of Ejectors for High Temperatur Fuel Cell Hybrid Systems. In: *ASME* 3 (2006), S. 284–291
- [Fin05] FINKENRATH, M.: Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC) / Forschungszentrum Jülich. Jülich, 2005. – Forschungsbericht. – ISBN 3–89336–414–5
- [Fis08] FISCHER, K.: *Instationäres Betriebsverhalten und thermomechanische Beanspruchung tubularer Festoxidbrennstoffzellen*. Hannover, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2008
- [For03] FORTUIN, G.: *Anwendung mathematischer Modelle zur Beschreibung der technischen Konvektions-trocknung von Schnittholz*. Hamburg, Universität Hamburg; Fachbereich Biologie, Diss., 2003
- [FRA⁺07] FINNERTY, C. ; ROBINSON, C. ; ANDREWS, S. ; DU, Y. ; CHEEKATAMARLA, P. ; DEWALD, P. ; LU, Y. ; SCHWARTZ, T.: Portable propane micro-tubular SOFC system development. In: *ECS Transactions* 7 (2007), S. 483–492
- [Fra09] FRANK, N.: *Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs*, Lehrstuhl für Energiesysteme, Technische Universität München, Diss., 2009
- [Fuh87] FUHRMANN, H. et a.: *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden; Teil 1: Wärmeübertrager*. VCH, 1987. – ISBN 3–527–26202–4
- [Fög09] FÖGER, K.: Commercialisation of CFCL's Residential Power Station - BluGen / Ceramic Fuel Cells Ltd. 2009. – Forschungsbericht
- [G84] GÜNTHER, R.: *Verbrennung und Feuerungen*. Springer-Verlag, 1984
- [GF07] GROTE, K. H. ; FELDHOUSEN, J.: *Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau*, 22. Auflage. Springer-Verlag, 2007. – ISBN 978–3–540–49714–1
- [Gig01] GIGLMAYR, I. et a.: Comparison of Software for Thermodynamic Process Calculation-Results of the VGB Research Project Nr. 177. In: *VGB Power Tech* 2 (2001), S. 44–51
- [GM94] GORDON, S. ; MCBRIDE, B.J.: Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. In: *NASA reference publication* 1311 (1994)
- [Gra11] GRAVES, C. et a.: Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 1–23

- [Gro03] GROTE, M. et. a.: Reformierung flüssiger und gasförmiger Kraftstoffe für die Brennstoffzellenanwendungen. In: *VDI-Berichte* 1746 (2003), S. 207–217
- [GSP⁺10] GARBAYO, A. I. T. I. Tarancon ; SANTISO, J. ; PEIRO, F. ; ALARCON-LLADO, E. ; CAALLARO, A. ; GRACIA, I. ; CANE, C. ; SABATE, N.: Electrical characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuel cells applications. In: *Solid State Ionics* 181 (2010), S. 322–331
- [Gum52] GUMZ, W.: *Vergasung fester Brennstoffe*. Berlin : Springer, 1952
- [Göt99] GÖTTLICHER, G.: *Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1999
- [Güt11] GÜTLER, P.: *Untersuchung eines Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systems mit integrierter Restbrenngasabtrennung und -recycling sowie CO₂-Abscheidung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2011
- [Haa08] HAASIS, H.-D.: *Nachhaltigkeit in der Betriebswirtschaftslehre*. Gabler, 2008. – ISBN 978–3–8349–9784–5
- [Haa09] HAART, L. G. J.: Solid Oxide Fuel Cells: Cell and stack technology. In: *6th International Summer School on Solid Oxide Fuel Cells*. Ancona, Italy, 2009
- [Hag04] HAGEN, J.: *Chemiereaktoren*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [Hah94] HAHN, W.: *Vergasung nachwachsender Rohstoffe in der zirkulierenden Wirbelschicht*. Aachen, RWTH Aachen, Diss., 1994
- [Hal11] HALINEN, M.: Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 113–120
- [Han08] *R&D, Demonstration and market Introduction of SOFC Technology at Topsoe Fuel Cell A/S*. Braunschweig : VDI-Gesellschaft, Energietechnik, 2008. – ISBN 978–3–18–092036–8
- [Har03] HARTMANN, L.: Einsatzpotentiale für flüssige Brennstoffe in Brennstoffzellensystemen. In: *VDI Berichte* Nr. 1750 (2003), S. 461–468
- [Hau08] *Stationäre und dynamische Simulation und Validierung von Kraftwerkskreisläufen*. Papenburg : VGB-Fachtagung, 2008
- [HBABM10] HABIB, M.A. ; BADR, H.M. ; AHMED, S.F. ; BEN-MANSOUR, R.: A review of recent developments in carbon capture utilizing oxy-fuel combustion in conventional and ion transport membrane system. In: *International Journal of Energy Research* (2010)
- [Hel11] HELGE, T.: *Konstruktion einer Hochtemperatur Brennstoffzelle*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2011
- [Hen07] HENNINGS, U.: Brennstoffe und Brennstoffzellen: Der „richtige“ Weg vom Brennstoff zum Brenngas. In: *Chemie Ingenieur Technik* 12 (2007)
- [Hep00] HEPOLA, J.: *Sulfur transformations in catalytic hot-gas cleaning of gasification gas*, Helsinki University of Technology, Diss., 2000
- [Her01] HERING, E.: *Elektronik für Ingenieure*. Springer-Verlag, 2001. – ISBN 3–540–41738–9
- [HK10] HAUTH, M. ; KARL, J.: Entwicklungsstand innovativer SOFC Systeme zur dezentralen Energiebereitstellung / Institut für Wärmetechnik, TU Graz. Graz, Austria, 2010. – Forschungsbericht
- [HMR06] HEINZEL, A. ; MAHLENDORF, F. ; ROES, J.: *Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Heidelberg : C. F. Müller Verlag, 2006. – ISBN 3–788–07741–7
- [Hol05] HOLTAPPELS, P. et. a.: SOFC System Operating Strategies for Mobile Applications. In: *Fuel Cells* 05 4 (2005), S. 499–508
- [Hon11] HONG, W.-T.: Efficiency analyses of ethanol-fueled solid oxide fuel cell power system. In: *Applied Energy* 88 (2011), S. 3990–3998
- [HPFK09] HOFMANN, P. ; PANOPOULOS, K.D. ; FRYDA, L.E. ; KAKARAS, E.: Comparison between two methane reforming models applied to a quasi-two-dimensional plan solid oxide fuel cell model. In: *Energy* 34 (2009), S. 2151–2157
- [HSMT06] HUSSAIN, A. ; SEIDEL-MORGENSTERN, A. ; TSOSAS, E.: Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006), S. 2239 – 2253

- [HSO⁺11] HAUSCHKE, A. ; SCHLITZBERGER, C. ; OLDIGES, C. ; DEPTA, D. ; NIELSEN, L. ; STRELOW, M. ; APASCARITEI, B. ; ZINDLER, H. ; WITTKOWSKI, A. ; LEITHNER, R. ; INSTITUT FÜR WÄRME- UND BRENNSTOFFTECHNIK, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG (Hrsg.): *ENBI-PRO (Energie-Bilanz-Programm) Benutzerhandbuch*. Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, März 2011
- [Hub08] HUBER: *Skript zur Vorlesung: Keramische Werkstoffe*, Technische Universität Braunschweig. 2008
- [HVH07] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W. ; HAMNETT, A.: *Elektrochemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007. – ISBN 978–3527310692
- [HWM⁺04] HARTMANN, L. ; WENZEL, S. ; MENGEL, CH. ; GROTE, M. ; LUCKA, K. ; KÖHNE, H.: Partielle Oxidation von Diesel - Verfahrenstechnische Besonderheiten und Lösungen. In: *Entwicklungslinien der Energietechnik*. Aachen, 2004
- [JAJD11] JANARDHANAN, V.M. ; APPARI, S. ; JAYANTI, S. ; DEUTSCHMANN, O.: Numerical study of on-board fuel reforming in a catalytic plate reactor for solid oxide fuel cells. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), S. 490–498
- [Kak02] KAKAC, S. et al.: *Heat Exchanger-Selection, Rating and Thermal Design*. CRC Press, 2002
- [Kar06a] *Conversion of Syngas from Biomass in Solid Oxide Fuel Cells*. Irvine, CA, USA : ASME, 2006
- [Kar06b] KARELLAS, S.: *Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2006. – ISBN 3–18–353706–0
- [Kat11] KATTKE, K.J.: Implementing Thermal Management Modeling Into SOFC System Level Design. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 8 (2011)
- [KBK09] KARL, J. ; BAUMHAKL, Ch. ; KIENBERGER, T.: Substitute Natural Gas aus Kohle - Technologien und Wirkungsgrade. In: *www.heatpipe-reformer.com* (2009), S. 147–159
- [KDO09] KAZEMPOOR, P. ; DORER, V. ; OMMI, F.: Evaluation of hydrogen and methane-fuelled solid oxide fuel cell systems for residential applications: System design alternative and parameter study. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 8630–8644
- [KGBJ⁺10] KANNICHE, M. ; GROS-BONNICARD, R. ; JOUD, P. ; VALLE-MARCOS, J. ; AMANN, J.-M. ; BOUALLOU, C.: Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. In: *Applied Thermal Engineering* 30 (2010), S. 53–62
- [KH01] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Berlin : Springer, 2001. – ISBN 978–3540850946
- [KKFS05] KARL, J. ; KARELLAS, S. ; FRANK, N. ; SPLIETHOFF, H.: Highly Efficient Conversion of Syngas from Biomass Gasification in Solid Oxide Fuel Cells. In: *14th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. München, 2005
- [Kle10] KLEIMAIER, M.: Langfristige Speicherung von Ökostrom. In: *VDE* 10 (2010)
- [KMB08] KLUTZ, H.-J. ; MOSER, C. ; BLOCK, D.: Stand der Entwicklung der Wirbelschicht-Trocknung mit interner Abwärmenutzung (WTA) für Braunkohle bei der RWE Power AG. (2008)
- [KN97] KOHL, A. ; NIELSEN, R.: *Gas purification*. Houston Texas : Gulf Publishing Company, 1997. – ISBN 0–88415–220–0
- [Kno05] KNOEF, J. H. a. H. and Ahrenfeldt: *Handbook biomass gasification*. BTG Biomass Technology Group, 2005. – ISBN 9081006819
- [Kol06] KOLB, G.: Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors. In: *Journal of Power Sources* 171 (2006), S. 198–204
- [Kol08] KOLB, G.: *Fuel Processing: For Fuel Cells*. Wiley-VCH, 2008. – ISBN 978–3–527–31581–9
- [KR68] KNOCHE, K.F. ; RICHTER, H.: Verbesserung der Reversibilität von Verbrennungsprozessen. In: *Brennstoff-Wärme-Kraft* 20 (1968), S. 205–210
- [Kra98] KRAMER, U.: *Simulationstechnik*. Hanser-Verlag, 1998. – ISBN 3–446–19235–2
- [Kur03] KURZWEIL, P.: *Brennstoffzellentechnik*. Vieweg Verlag, 2003. – ISBN 3–528–03965–5
- [KV11] KIRKELS, A.F. ; VERBONG, G.P.J.: Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. In: *Renewable and Sustainable Energy Review* 15 (2011), S. 471–481
- [Küh05] KÜHN, S.: *Untersuchungen zu neuen Ionenleitern für SOFC*, Universität des Saarlandes, Diss., 2005
- [L08] LÉON, A.: *Hydrogen Technology*. Springer-Verlag, 2008

- [Lac10] LACKNER, M.: *Handbook of Combustion*. Wiley-Verlag, 2010. – ISBN 978–3–527–32449–1
- [Lar03] LARMINIE, J.: *Fuel Cell Systems Explained*. Oxford, UK : Wiley, 2003. – ISBN 0–768–01259–7
- [LBFG⁺91] LEITHNER, R. ; BRANDAU, L. ; FRITZ; GOLLNICK, R. ; WANG, J. ; REHER, J.: Wirkungsgradverbesserung und Leistungssteigerung von Braunkohlekraftwerken. In: *Beitrag zum 23. Kraftwerkstechnischen Kolloquium in Dresden*, 1991
- [Lea11] LEAH, R.: Development of Highly Robust, Volume-Manufacturable Metal-Supported SOFCs for Operation Below 600°C. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 351–367
- [Lei04a] LEINFELDER, R.: *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [Lei04b] LEITHNER, R.: Struktur eine SOFC-Stapels (Patentanmeldung DE102004015660A1,2004) / Institut für Wärme- und Brennstofftechnik. Braunschweig, 2004. – Forschungsbericht
- [Lei06] LEITHNER, R.: Brennstoffzelle mit integrierter Vergasung oder Reformierung (Patentanmeldung Nr. 103 05 806.0). 2006. – Forschungsbericht
- [Lei10] LEITHNER, R.: *Handbook of Combustion: Energy Conversion Processes with CO₂-Separation Not Reducing Efficiency*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010
- [Lem07] LEMMON, E. et a.: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties / National Institute of Standards and Technology. Boulder Colorado, 2007. – Forschungsbericht
- [Leo10] LEONIDE, A.: *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010
- [Leu11] LEUCHT, et a. F.: Fuel cell system modeling for solid oxide fuel cell / gas turbine hybrid power plants, Part I: Modeling and simulation framework. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 1205–1215
- [Lin] LINDERMEIER, A.: Evaluation of anode-offgas recycling for a propane operated SOFC-system / CUTECH Institut GmbH. Clausthal-Zellerfeld, . – Forschungsbericht
- [Lin11] LINDERMEIER, A.: Die SOFC-Brennstoffzelle, Von der Zelle bis zur Anwendung. In: *Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School*. Goslar, 2011
- [Liu11] LIU, M.: Development of an integrated gasifier-solid oxide fuel cell system: A detailed system study. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 7277–7289
- [LK03] LEITHNER, R. ; KAKARAS, E.: CO₂-Abscheidung und innovative Kreisläufe. In: *VDI-GET-Fachtagung "Braunkohlestrom - sicher, preiswert und umweltverträglich"*. Köln, 2003
- [Lok99] LOKURLU, A.: *Simulation der Oxidkeramischen Brennstoffzellen mit nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen-Kombi-Anlagen für verschiedene Brenngase*. Aachen : Reihe 6, Nr. 4725, VDI-Verlag; Fortschritt-Berichte VDI,, 1999
- [LS08] LEITHNER, R. ; SCHLITZBERGER, C.: Verfahren zum Betrieb und Konstruktion einre SOFC mit integrierten Wärmetauschern, integrierter Reformierung oder Vergasung, integrierter Anodenabgasrückführung, integrierter Wärmeauskopplung, kombinierter Gasvorwärmung und Restgasabtrennung und -rückgrührung sowie CO₂-Abscheidung (Patentanmeldung: 10 2008 047 000.7) / Institut für Wärme- und Brennstofftechnik. Braunschweig, 2008. – Forschungsbericht
- [LWGS10] LANG, M. ; WESTNER, C. ; GEIEREGGER, Bentlohn B. ; SCHWUB, R.: SOFC Stacks for Mobile Applications / German Aerospace Center (DLR), Institut for Technical Thermodynamics. 2010. – Forschungsbericht
- [Mai11] MAI, A.: Status of Hexis' SOFC Stack Development and the Galileo 1000 N Micro-CHP System. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 87–95
- [Mas81] MASEK, P.: *Experimente und Modellberechnungen zur Pyrolyse und Vergasung rheinischer Braunkohle in einem geeigneten umlaufenden Rohr*, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der RWTH Aachen, Diss., 1981
- [MBG96] MC BRIDE, B.J. ; GORDON, S.: Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. In: *NASA reference publication* 1311 (1996)
- [Mer05] MERSMANN, A.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3–540–23648–1
- [Met07] METZ, T.: *Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten - VDI Bericht 554 Reihe 6*. VDI Verlag, 2007

- [Mey06] MEYER, B.: Konzeptentwicklung für das schlanke 55% plus-IGCC-Kraftwerk bis maximal 1.000MW_{el} / Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (IEC) der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. 2006. – Forschungsbericht
- [MHDR03] MATHIAK, J. ; HEINZEL, A. ; DOKUPIL, M. ; ROES, J.: Problemstellung, Chancen und Risiken von Brennstoffzellen APU's. In: *Entwickler und Anwender berichten*. Berlin, 7–8 October 2003
- [Min95] MINH, N. Q.: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, 1995
- [MJPV10] MENG, X. ; JONG, W. de ; PAL, R. ; VERKOOIJEN, A. H. M.: In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. In: *Fuel Processing Technology* 91 (2010), S. 964–981
- [MN07] MAREK, R. ; NITSCHKE, K.: *Praxis der Wärmeübertragung: Grundlagen, Anwendungen, Übungsaufgaben : Mit 445 Abbildungen, 48 Tabellen, 50 vollständig durchgerechneten Beispielen sowie 93 Übungsaufgaben mit Lösungen*. Hanser, 2007. – ISBN 9783446409996
- [Mon03] MONTEL, S.: Brenngaserzeugung aus Dieselmotorkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben / Forschungszentrums Jülich. Jülich, 2003. – Forschungsbericht
- [MR07] MELIN, Thomas ; RAUTENBACH, Robert: *Membranverfahren*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [MWMR⁺11] MCILVEEN-WRIGHT, D.R. ; MOGLIE, M. ; REZVANI, S. ; HUANG, Y. ; ANDERSON, M. ; REDPATH, D. ; DAVE, A. ; HEWITT, N.J.: A techno-economic analysis of biomass gasifiers integrated with high and intermediate temperature solid oxide fuel cells. In: *International Journal of Energy Research* (2011)
- [Müc09] MÜCKE, R.: SOFC Introduction - Materials & Manufacturing. In: *LargeSOFC Summer School*. Ancona, Italy, 2009
- [Mül11] MÜLLER, B. et al.: Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen-ein thermodynamischer Vergleich. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83, No. 11 (2011), S. 1–13
- [NAI07] NAIR, B. K. R.: Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes. In: *Journal of Membrane Science* 288 (2007), S. 67–84
- [Nei79] NEIS, H.: *Rechnungen und Analysen zur Dampfreformierung von Methan mit Hochtemperaturreaktorwärme*. Aachen, RWTH Aachen, Diss., 1979
- [Net05a] NETHER, P.: 2-dimensional transient model of a cascaded micro tubular Solid Oxide Fuel Cell fed with methane / Fuel Cells Laboratory, Faculty of Mechanical Engineering, Hamburg University of Applied Sciences. Hamburg, 2005. – Forschungsbericht
- [Net05b] NETHER, P.: *Thermodynamische und ökonomische Analyse von Kraftwerksprozessen mit Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Technische Universität Dresden, Diss., 2005
- [Net07] NETHER, P.: A high fuel utilizing solid oxide fuel cell cycle with regard to the formation of nickel oxide and power density. In: *Journal of Power Sources* 164 (2007), S. 252–259
- [NTSH10] NOTZ, R. ; TÖNNIES, I. ; SCHEFFKNECHT, G. ; HASSE, H.: CO₂-Abtrennung für fossil befeuerte Kraftwerke. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 No. 0 (2010), S. 1–16
- [OCSK09] O'HAYRE, R. ; COLELLA, W. ; S.-K, Cha: *Fuel Cell Fundamentals*. Hoboken, NJ : Wiley & Sons, 2009. – ISBN 978-0470258439
- [OE06] OHLROGGE, Klaus ; EBERT, Katrin: *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Wiley-VCH, 2006. – ISBN 9783527309795
- [Ogr06] OGRISECK, K.: *Untersuchung von IGCC-Kraftwerkskonzepten mit Polygeneration und CO₂-Abtrennung*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2006. – ISBN 3-18-354406-7
- [OIT⁺11] OKAZAKI, Junya ; IKEDA, Takuji ; TANAKA, David A. P. ; SATO, Koichi ; SUZUKI, Toshishige M. ; MIZUKAMI, Fujio: An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation. In: *Journal of Membrane Science* 366 (2011), Nr. 1-2, S. 212 – 219. – ISSN 0376-7388
- [Ole09] OLESEN, A.C.: *Solid Oxide Fuel Cell Micro Combined Heat and Power system - choosing the right reformer*, Aalborg University, Diplomarbeit, 2009
- [OM06] OGRISECK, K. ; MILLES, U.: Kraftwerke mit Kohlevergasung. In: *BINE Informationsdienst, FIZ Karlsruhe GmbH* (2006)
- [OM07] OGRISECK, K. ; MEYER, B.: Elektrizität und chemische rohstoffe aus Braunkohle. In: *BWK* 59 (2007), S. 62–66

- [Ott11] OTTERSTEDT, R.: SOFC Materialien und Zellentwicklung. In: *Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School*. Goslar, 2011
- [PBFG07] PAHL, G. ; BEITZ, W. ; FELDHUSEN, J. ; GROTE, K-H.: *Konstruktionslehre - Grundlagen erfolgreicher Produktentwicklung, Methoden und Anwendung*. Berlin : Springer, 2007. – ISBN 3-540-34060-2
- [Pet02] PETERS, R: Brennstoffe und Brenngaserzeugung. In: *Weiterbildungsseminar „Brennstoffzellen“ FZ Jülich*. Jülich, 2002
- [Pet03] PETRUZZI, L.: A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. In: *Journal of Power Sources* 118 (2003), S. 96–107
- [PG97] PERRY, R.H. ; GREEN, D.W.: *Perry's chemical engineers handbook*. New York : McGraw-Hill, 1997. – ISBN 0-07-049841-5
- [PIE10] PIEMONTE, V.: Counter-current membrane reactor for WGS process: Membrane design. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 12609–12617
- [PKSL11] PARK, S.K. ; KIM, T.S. ; SOHN, J.L. ; LEE, Y.D.: An integrated power generation system combining solid oxide and oxy-fuel combustion for high performance and CO₂ capture. In: *Applied Energy* 88 (2011), S. 1187–1196
- [Pow12] POWELL, M.: Demonstration of a highly efficient solid oxide fuel cell power system using adiabatic steam reforming and anode gas recirculation. In: *Journal of Power Sources* 205 (2012), S. 377–384
- [PPBS09] PEKSEN, M. ; PETERS, R. ; BLUM, L. ; STOLTEN, D.: Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 6425–6436
- [Pre92] PRESS, W. H.: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1992
- [Pri02] PRINZ, P.: *C++ lernen und professionell anwenden*. Bonn : mitp-Verlag, 2002. – ISBN 3-8266-0824-0
- [QPK03] QI, A. ; PEPPELEY, B. ; KARAN, K.: Integrated fuel processors for fuel cell application: A review. In: *Fuel Processing Rechnology* 88 (2003), S. 3–2
- [RA96] RECHENAUER, CH. ; ACHENBACH, E.: *Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, Diss., 1996
- [Rad05] RADGEN, P. et a.: *Bewertung von Verfahren zur CO₂-Abscheidung und -Deponierung*. Karlsruhe : Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI), 2005
- [Rao10] RAO, L.: Effects of carbon capture on the performance of an advanced coal-based integrated gasification fuel cell system. In: *Journal of Power and Energy* 225 (2010), S. 208–218
- [Rau08] RAUCHFUSS, H.: Untersuchung und Bilanzierung der Gesamtkonzepte; Bericht AP 3025 im Schlussbericht „Verbundvorhaben COORIVA: Baubarkeitsuntersuchungen für ein IGCC-Referenzkraftwerk ab 2015 für Braun- und Steinkohle mit CO₂-Rückhaltung“ / Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, TU Bergakademie Freiberg. 2008. – Forschungsbericht
- [Rei09] REIMANN, M: *Optionen von Direktkohlenstoff-Brennstoffzellen in der Kohleverstromung*. Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2009
- [Reu09] *A design concept applied to SOFC systems*. 6 th International SOFC Summer School, Ancona Italy, 2009
- [Rez05] REZAIYAN, J.: *Gasification technologies: a primer for engineers and scientists*. Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. – ISBN 978-0824722470
- [RHK88] ROST, M. ; HEEK, K.H. van ; K., Knop.: Umweltfreundliche Stromerzeugung durch Einsatz der allothermen Kohlevergasung nach dem MGB-Verfahren. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 68 (1988), S. 461–468
- [Ric06] RICHERSON, D.: *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. CRC Press, 2006. – ISBN 1574446932
- [Ric08] RICHTER, C.: *Proposal of New Object-Oriented Equation-Based Model Libraries for Thermodynamic Systems*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2008
- [Rie11] RIEKE, S. et a.: Regenerative Vollversorgung-von der Vision zur Praxis. In: *Hannover Messe*, 2011

- [RMMLNM⁺10] RUIZ-MORALES, J.C. ; MARRERO-LOPEZ, D. ; NENA-MARINEZ, J. ; CANALES-VAZQUEZ, J. ; ROA, J.J. ; SEGARRA, M. ; SAVVIN, S.N. ; NUNEZ, P.: Performance of a novel type of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with honeycomb structure. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 516–521
- [Rom11] ROMANO, M.C.: Thermodynamic Analysis and Optimization of IT-SOFC-Based Integrated Coal Gasification Fuel Cell Power Plants. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 8 (2011)
- [RPP87] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. ; POLING, B.C.: *The properties of gases and liquids*. New York : McGraw-Hill, 1987. – ISBN 978-0-070-51799-8
- [RWN06] RIAZI, A. ; WINKLER, W. ; NETHER, P.: Thermodynamic analysis of the performance of different fuel processors of high temperature fuel cells / Fuel Cell Laboratory, Faculty of Mechanical Engineering. Hamburg, Deutschl, 2006. – Forschungsbericht
- [Sas06] SASAKI, K. et al.: Fuel Impurity Tolerance of Solid Oxide Fuel Cells. In: *7th European SOFC Forum*. Fukuoka, Japan, 2006
- [Sch66] SCHMIDT, J.: *Technologie der Gaserzeugung, Band II: Vergasung*. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig [1966], 1966
- [Sch95] SCHULER, H.: *Prozeßsimulation*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – ISBN 3-527-28635-7
- [Sch03a] SCHMIDT, V.M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reakionstechnik, Prozeßoptimierung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3-527-29958-0
- [Sch03b] SCHWAB, T.: *Potenzielle Primärbrennstoffe für stationäre und mobile Brennstoffzellen*, Studienarbeit am Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung der Universität Stuttgart, Diss., 2003
- [Sch04] SCHLITZBERGER, C.: *Brennstoffzellen mit integrierter Biomassevergasung und CO₂ - Abscheidung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2004
- [Sch06] SCHLITZBERGER, C.: *Simulation von SOFC's mit integrierter Reformierung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2006
- [Sch08a] SCHMALFELD, J.: *Die Veredlung und Umwandlung von Kohle: Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschl.* DGMK, 2008. – ISBN 978-3936418880
- [Sch08b] SCHWEIGER, A.: *Reinigung von heissen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen*, Technische Universität Wien, Diss., 2008
- [Sch09a] SCHMITZ, S.: *Mobile Brennstoffzellenanwendungen*. Braunschweig, Volkswagen AG / TU Braunschweig, Skriptum zur Vorlesung, 2009
- [Sch09b] SCHORSCH, T. J.: *Nationale europäische und internationale Forschungsaktivitäten im Bereich von SOFC-Brennstoffzellen*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2009
- [Sch10] SCHEUFEN, S.: *Weiterentwicklung eines PEM-Brennstoffzellenmodells zur Erstellung von Leistungskennfeldern (Diplomarbeit)*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik der Technischen Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2010
- [SDHB03] STOLTEN, D. ; DE HAART, L.G.J. ; BLUM, L.: Design criteria for SOFC generators. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 43 (2003)
- [Sei10] SEIDLER, S.: Experimental Studies and Modeling Activities on Pressurized SOFC in the Hybrid Power Plant Project. In: *European Fuel Cell Forum*. Luzern, 2010
- [Sel02] SELIMOVIC, A.: *Modelling of solid oxide fuel cells applied to the analysis of integrated systems with gas turbines*. Schweden, Lund University, Diss., 2002
- [Sim97] SIMELL, P.: *Catalytic hot gas cleanig of gasification gas*. Espoo, Finnll, Helsinki University of Technology, Diss., 1997
- [Sin06] SINGHAL, S.C.: Solid Oxide Fuel Cells: State of the Art. In: *International Conference and Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies*. Hamburg, 2006
- [SJ11] SCHÜTH, F. ; JACOB, E.: Zukunft der Energie-Was kommt nach Öl und Gas? In: *32.Internationales Wiener Motorensymposium* (2011)
- [SK03] SINGHAL, S.C. ; KENDALL, K.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, UK : Elsevier, 2003. – ISBN 1-856-17387-9

- [SL06] SCHLITZBERGER, C. ; LEITHNER, R.: High Temperature Fuel Cells with Integrated Biomass Gasification and CO₂-Separation. In: *19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS)*. Crete, Greece, 2006
- [SLB12] SCHLITZBERGER, C. ; LEITHNER, R. ; BRINKMEIER, N. O.: CO₂ Capture in SOFC by Vapor Condensation and CH₄ Production in SOEC Storing Excess Electricity. In: *Chemical Engineering & Technology* 35, No. 3 (2012), S. 440–444
- [SOS⁺10] STRELOW, M. ; ORSINI, C. ; SCHLITZBERGER, C. ; MAGDA, I. ; LEITHNER, R.: CO₂-Abscheidung mittels Carbonate-Looping mit Energieerzeugung. In: *11. Symposium Energieinnovation*. Graz, Österreich, 2010
- [Spi01] SPINNLER, M.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Wärmedämmsystemen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen*. Düsseldorf, TU München, Diss., 2001
- [Spi04] SPINNLER, M. et. a.: Studies on high-temperature multilayer thermal insulations. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), S. 1305–1312
- [Spl11] SPLIETHOFF, H. et a.: Anforderungen an zukünftige Kraftwerke. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), S. 1–14
- [SS03] SHAH, R.K. ; SEKULIĆ, D.P.: *Fundamentals of heat exchanger design*. John Wiley & Sons, 2003. – ISBN 9780471321712
- [SS11] STOLTEN, D. ; SCHERER, V.: *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*. Weinheim : Wiley-Verlag, 2011. – ISBN 978-3-527-33002-7
- [Ste09] STEHLIK, K.: *Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen*, Technische Universität München, Diss., 2009
- [Ste10] STERNBERG, A.: *Untersuchung und Simulation von Gas- und Dampfturbinen (GuD)-Kraftwerken mit integrierter Vergasung (IGCC) und CO₂-Abscheidung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2010
- [Ste12] STENGER, S. et a.: Machbarkeitsstudie eines mit Methan betriebenen Nullemissionsfahrzeuges. In: *Innovative Automobilechnik* 3 (2012)
- [Sti06] STILLER, C.: *Design, Operation and Control Modelling of SOFC/GT Hybrid Systems*. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, Diss., 2006
- [Sti11] STIMMING, U. et a.: Wasserstoff-Energieträger der Zukunft? In: *32. Internationales Wiener Motorensymposium*, 2011
- [STMM10] SANTIN, M. ; TRAVERSO, A. ; MAGISTRI, L. ; MASSARDO, A.: Thermoeconomic analysis of SOFC-GT hybrid systems fed by liquid fuels. In: *Energy* 35 (2010), S. 1077–1083
- [Sto10] STROOTS, C.: INL Testing of the NASA Bi-Electrode Supported Solid Oxide Cell as an Electrolyzer. In: *Proceedings of the 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Luzern, 2010
- [Str06] STRAUSS, K.: *Kraftwerkstechnik*. Berlin : Springer-Verlag, 2006. – ISBN 3-540-29666-2
- [Str12] STRELOW, M. et a.: CO₂ Separation by Carbonate Looping Including Additional Power Generation with a CO₂-H₂O Steam Turbine. In: *Chemical Engineering & Technology* 35 No. 3 (2012), S. 431–439
- [SWBM⁺10] STEINBERGER-WILCKENS, R. ; BUCHKREMER, H.-P. ; MALZBENDER, J. ; BLUM, L. ; PAP, M.: Recent Development in SOFC Research at Forschungszentrum Jülich / Forschungszentrum Jülich. 2010. – Forschungsbericht
- [Teg05] TEGETHOFF, W.: *Modellierung thermischer Systeme in Modelica*. Technische Universität Braunschweig, Institut für Thermodynamik, 2005
- [Tho02] THOM, F.: *Technische Entwicklung und wirtschaftliche Bewertung neuer Kühlungsverfahren für planare Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)*. Kamen, RWTH Aachen, Diss., 2002
- [Tim10] TIMMERMANN, H.: *Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC*, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010
- [Tis09] TISCHENDORF, C. et a.: Experimentelle und theoretische Untersuchung eine CO₂-Ejektor-Kreislaufes. In: *Deutsche Kälte-Klimatagung*. Berlin, 19. - 20.11.2009
- [Too11] TOONSEN, R.: Alternative system designs of biomass gasification SOFC/GT hybrid systems. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 10414–10425
- [Tra06] *Development of a 1MW SOFC system at rolls-royce fuel cell systems*. Genoa, Italy : 7th European SOFC Forum, 2006

- [TSHS08] TONG, Jianhua ; SU, Lingling ; HARAYA, Kenji ; SUDA, Hiroyuki: Thin Pd membrane on α -Al₂O₃ hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template. In: *Journal of Membrane Science* 310 (2008), S. 93 – 101
- [ULWIT10] UTZ, A. ; LEINIDE, A. ; WEBER, A. ; IVERS-TIFFEE: Studying the CO/CO₂ characteristics of SOFC anodes by means of Ni patterned anodes / Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik. 2010. – Forschungsbericht
- [Van11] VANOSDOL, J: Examination of the Effect of System Pressure Ratio and Heat Recuperation on the Efficiency of a Coal-Based Gas Turbine Fuel Cell Hybrid Power Generation System with CO₂ Capture. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 8 (2011)
- [VDI93] VDI: Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme und Produkte / VDI. Düsseldorf, 1993. – Forschungsbericht
- [VDM10] VDM, ThyssenKrupp: Crofer 22 APU, Werkstoffdatenblatt Nr. 4146 / ThyssenKrupp VDM. 2010. – Forschungsbericht
- [VMC10] VACCARO, S. ; MALANGONE, L. ; CIAMBELLI, P.: Modelling of a Catalytic Micro-Reactor Coupling Endothermic Methane Reforming and Combustion. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (2010), S. 1–31
- [Wag93] WAGNER, W.: *Wärmeaustauscher*. Vogel-Verlag, 1993. – ISBN 3–8023–1451–4
- [Wag08] WAGNER, W.: *Rohrleitungstechnik*. Vogel Fachbuch, 2008. – ISBN 978–3–8343–3133–5
- [Wan05] WANCURA, H.: Advanced SOFC Power Systems - An Option for Transport Applications. In: *Workshop 1 - Aerospace Applications*. Hamburg, 2005
- [Wel07] WELKER, O.: *Möglichkeiten und Verfahren zur CO₂-Abscheidung, -Verwendung und -Deponierung*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2007
- [Wie00] WIELAND, S.: *Der Membranreaktor als kompaktes Gaserzeugungs- und Gasreinigungssystem für Brennstoffzellen-Antriebe*. VDI-Verlag, 2000 (Fortschritt-Berichte VDI). – ISBN 9783183440061
- [Win02] WINKLER, W.: *Brennstoffzellenanlagen*. Berlin : Springer-Verlag, 2002. – ISBN 3–540–42832–1
- [Wit06] WITKOWSKI, A. J.: *Simulation und Validierung von Energiewandlungsprozessen*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2006
- [WL10] WUNDERLICH, C. ; LAWRENCE, J.: Status of system integration and robustness of staxera ISM products / staxera GmbH. 2010. – Forschungsbericht
- [WWZW10] WANG, X. ; WANG, N. ; ZHAO, J. ; WANG, L.: Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 12800–12807
- [XLLN09] XUAN, J. ; LEUNG, M.K.H. ; LEUNG, D.Y.C. ; NI, M.: A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), S. 1301–1313
- [XQW⁺10] XIE, D. ; QIAO, W. ; WANG, Z. ; WANG, W. ; YU, H. ; PENG, F.: Reaction/separation coupled equilibrium modeling of steam methane reforming in fluidized bed membrane reactors. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 11798–11809
- [Yos11a] YOSHIDA, H.: Development of Residential SOFC CHP System with Flatten Tubular Segmented-in-Series Cells Stack. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 97–103
- [Yos11b] YOSHIDA, S.: Development of the SOFC-GT Combined Cycle System With Tubular Type Cell Stack. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 105–111
- [YSS⁺07] YAMAGUCHI, T. ; SHIMIZU, S. ; SUZUKI, T. ; Y., Fujishiro. ; AWANO, M.: Development of honeycomb-type SOFCs with accumulated multi microcells. In: *ECS Transactions* 7 (2007), S. 657–662
- [Zel04] ZELKOWSKI, J.: Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung. In: *VGB Power Technik* (2004)
- [Zin08] ZINDLER, Henning: *Dynamische Kraftwerkssimulation*, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2008